This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

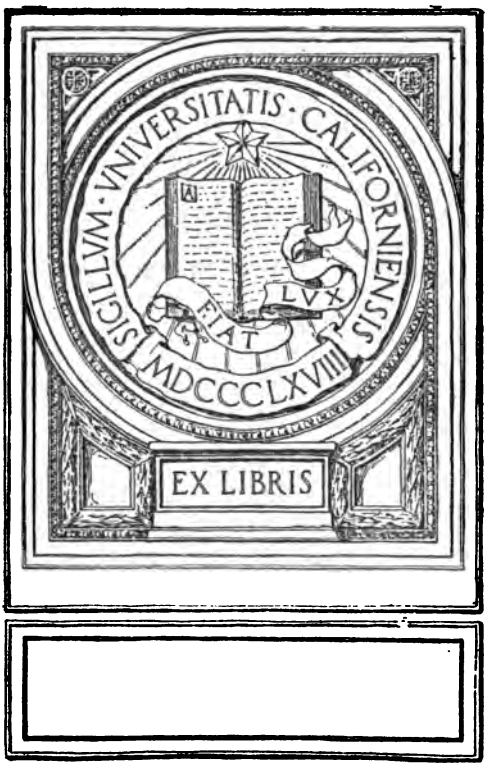
Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

QC
174
G4

UC-NRLF

$B 270 916

Digitized by Google


SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
LVX
FIAT
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS

ed by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Die experimentellen Grundlagen der Quantentheorie

Von

Walther Gerlach
in Frankfurt a. M.

UNIV. OF CALIFORNIA

Mit 43 Abbildungen

11 5,10

Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig
1921

Digitized by Google

QC 174
G4

UNIV. OF CALIFORNIA

92/2

Herausgeber dieses Heftes:
Prof. Dr. B. Neumann, Breslau

Alle Rechte vorbehalten.

Copyright, 1921, by Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Germany.

Digitized by Google

Vorwort.

In diesem Heft der „Sammlung Vieweg“ behandeln wir die experimentellen Untersuchungen, welche sich auf die Prüfung der Quantentheorie beziehen. Es schließt sich so an die beiden in der gleichen Sammlung erschienenen Arbeiten von S. Valentiner über die „theoretischen Grundlagen der Quantentheorie“ und „die Anwendungen der Quantenhypothese“ an.

Es enthält a) die quantenmäßige Erregung elektromagnetischer Energie (Lichtemission, Röntgenstrahlung) durch kinetische Energie (Elektronen, Kathodenstrahlen, Kanalstrahlen), b) die Erregung elektromagnetischer Energie durch gleichartige Erregungsenergie (Resonanzstrahlung,) welche über Elektronenenergieerregung als direkt nicht faßbares Bindeglied geht und so eine Kombination von Frage a) und c) darstellt, c) die quantenmäßige Erregung kinetischer Energie von Elektronen durch elektromagnetische Strahlung (lichtelektrischer Effekt, sekundäre Elektronenemission durch Röntgenstrahlen), schließlich d) die quantentheoretische Deutung des photochemischen Vorganges.

Wir suchen ein einheitliches Bild dieser Erscheinungen auf Grund des Atommodells zu geben, welches, auf Ansätzen von Lenard und Rutherford fußend, von Niels Bohr entwickelt wurde.

Die Quantentheorie der Spektralserien und der elektro- und magnetooptischen Erscheinungen ist nicht behandelt, da sie in Sommerfelds Buch schon eine Behandlung erfahren hat, „die auch dem Nichtfachmann ein Eindringen in die neue Welt des Atominnern ermöglicht“.

Zum Literaturverzeichnis: Von Zitaten sub linea wurde abgesehen. Bei besonders wichtigen Ergebnissen oder Methoden weist eine Zahl im Text auf das Literaturverzeichnis am Schluß des betreffenden Kapitels hin. Dieses selbst ist möglichst vollständig. Es enthält neben dem Titel häufig kurze Angaben über den Inhalt, das Suchen von Originalliteratur zu erleichtern, unnötiges Nachschlagen zu ersparen. Die weitaus größte Zahl der

471442

Digitized by Google

Arbeiten stammt aus den letzten Jahren — wie auch der Inhalt der ganzen Monographie. Ältere Arbeiten sind nur so weit aufgeführt, als sie fundamentale Ideen oder Tatsachen enthalten.

Herrn Geheimrat R. Wachsmuth und meinem Freunde Kollegen Otto Stern danke ich herzlich für die Hilfe, die sie mir bei Durchsicht der Korrekturen in freundlicher Weise leisteten.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut.

Walther Gerlach.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Vorwort III

Inhaltsverzeichnis IV

I. Kapitel. **Einleitung** 1

1. Die Anwendungsgebiete der Quantentheorie 1

2. Das Elementarquantum der Elektrizität 2

Die Existenz des Elementarquantums. — Bestimmungsmethode von ε. — Unsicherheit über den Gültigkeitsbereich der Methoden. — Die Konstanz der Elementarladung und ihr Wert.

3. Das Atommodell und die Bohrsche Emissionstheorie . . 4

Literaturverzeichnis 7

II. Kapitel. **Die Quantenbeziehung der Resonanz- und Ionisierungsenergie** 8

1. Die Energieübertragung von freien Elektronen auf Atomelektronen 8

Bohrs Frequenzbeziehung. — Die Erregungsstufen des Atomelektrons.

2. Die experimentellen Methoden 10

Resonanz- und Ionisationsspannung. — Ionisierungsspannung. — Elastische und unelastische Zusammenstöße zwischen Elektronen und Atomen. — 1. Methode zur Bestimmung der Energieverluste der Elektronen. — Absolutwert der Energieverluste. — 2. Methode zur Bestimmung der Energieverluste der Elektronen. — Die verschiedenen Energieverluste der Elektronen; Auftreten von Strahlung. — Unterscheidung zwischen Strahlung und Ionisation: Methode von Davis und Goucher.

Digitized by Google

Seite

3. Die kritischen Geschwindigkeitsverluste der Elektronen in Metalldämpfen und Gasen und ihre Folgen 15

Quecksilber. — Die zwei Resonanzpotentiale und die Ionisierungsspannung des Hg-Dampfes. — Spektraltheoretische Deutung der Ergebnisse. — Energieverluste, Emissions- und Absorptionsfrequenzen. — Zink und Cadmium. — Andere Metalldämpfe. — Die Edelgase Helium und Argon. — Die zweiatomigen Gase. — Wasserstoff. — Primäre Dissoziation durch Elektronenstoß. — Berechnung der Dissoziationsarbeit $H_2 = H + H$. — Stickstoff. — Sauerstoff.

4. h-Bestimmung aus Anregungs- und Ionisationspotentialen 23

Ermittelung von h aus den Messungen. — Tabelle. — Ergebnis.

III. Kapitel. **Die quantenmäßige Anregung von Spektralserien und Bohrs Atommodell** 25

1. Die Anregungspotentiale des Quecksilbers und der Aufbau seines Spektrums 25

Qualitative Versuche. — Ultraviolettspektroskopie durch Bestimmung der Anregungspotentiale. — Quecksilber. — Die Seriensysteme des Hg-Spektrums. — Die quantenmäßige Anregung der höheren Glieder der Hauptserien. — Durchbrechung des Auswahlprinzips. — Metastabile Zustände. — Niedervoltige Bogen. — Stufenweiser Rücksprung erregter Elektronen. — Zusammenstellung aller Anregungspotentiale des Hg-Dampfes.

2. Helium und Parhelium in quantentheoretischer Deutung 33

Anregungspotentiale der ultravioletten Heliumserie. — Helium- und Parheliumspektrum. — Berechnung der Anregungsspannungen des Heliums und des Parheliums. — Komplanares (Helium) und gekreuztes (Parhelium) Helium. — Metastabiles Helium und ultrarote Resonanzstrahlung. — Das Atommodell des normalen Heliums.

3. Die Anregung von Spektren und Strahlung 36

Experimentelles. — Die Anregung des Hg-Spektrums. — Deutung der Dearleschen Absorption des Hg im Ultrarot.

4. Die Bedeutung der Anregungs- und Ionisationspotentiale für die Prüfung der Atomtheorien 39

Das Modell des normalen Heliums. — Wasserstoffatom und Heliumion. — Die Existenz von H_{2+} und das Wasserstoffmolekülmodell.

5. Resonanzstrahlung 40

Die Bedingungen für die Resonanzstrahlung. — Experimentelles. — Die Natriumresonanzstrahlung. — Strahlungsanregung anderer Serienlinien durch monochromatische Absorption höherer Glieder der Hauptserie. — Die Heliumresonanz 10830 Å.-E. — Struktur der Heliumlinie 10830. — Nutzeffekt der Resonanzstrahlung. — Die Linie He 20582.

Literaturverzeichnis zu Kapitel II und III 44

Digitized by Google

Seite

IV. Kapitel. **Die Erregung des kontinuierlichen Röntgenstrahlenspektrums** 53

1. Wechselbeziehungen zwischen Elektronengeschwindigkeit und Röntgenstrahlenfrequenz 53

Natur und Erregung der Röntgenstrahlen. — Komplexität der Röntgenstrahlen: Kontinuierliches Spektrum und Linienspektrum. — Sekundäre Elektronenemission. — Wiens Frequenzbeziehung. — Wellenlänge der Röntgenstrahlen.

2. Das Quantengesetz der Erregung der X-Strahlen 55

Einsteins Quantengesetz. — Existenz des kontinuierlichen Röntgenspektrums.

3. Experimentelles 56

Wellenlängenmessung. — Reflexionsmethode von Bragg. — Berechnung von Wellenlänge und Gitterkonstante. — Der „Glanzwinkel". — Röntgenspektrometer, Drehkristall. — Die Intensitätsmessungen. — Sensibilisierung der Empfänger. — Hochspannung und deren Messung. — Die Absorptionsanalyse.

4. Prüfung des Quantengesetzes 62

Vergleich mit dem Gesetz der Wärmestrahlung: Isochromaten, Isothermen, Isopotentiale. — Kontinuierliches Spektrum. — Kurzwellige Grenze: Mosely und Darwin; Duane und Hunt. — Das Duane-Huntsche Verschiebungsgesetz der Isopotentiale. — Das Verschiebungsgesetz der Isochromaten. — Die Gültigkeit der Verschiebungsgesetze.

5. Der universelle Charakter des Quantengesetzes 66

Unabhängigkeit von der Spannung. — Fehlerquellen im Minimumpotential. — Die Unabhängigkeit vom Material. — Gasfreie und gasgefüllte Röhren. — Die Unabhängigkeit vom Gasdruck. — Die Unabhängigkeit von der Betriebsart der Röhre. — Unabhängigkeit von der Frequenz der Röntgenstrahlen. — Beeinflussung des Minimumpotentials durch gleichzeitige Erregung der K-Serie. — Der Einfluß des Winkels zwischen Einfallrichtung der Kathodenstrahlen und Emissionsrichtung der Röntgenstrahlen.

6. Die Präzisionsbestimmung der Planckschen Konstanten h 71

Verschiebungsgesetz und Quantenansatz. — Präzisionsmethode von E. Wagner. — Das Wilsonelektrometer. — Die Spannung. — Die Wellenlängen. — Röhren. — Festlegung der Isochromaten. — Ergebnisse. — Form der Isochromaten. — Größe der Planckschen Konstanten h. — h-Bestimmungen anderer Forscher aus Isochromaten. — h-Bestimmung aus Isopotentialen. — Photographische Bestimmung von Isopotentialen. — Anwendung des Quantengesetzes.

7. Die Energie im kontinuierlichen Spektrum 77

Nutzeffekt der Röntgenstrahlung. — Gesamtenergie: Intensitätsverteilung, Abhängigkeit von der Spannung, Beziehung zur Atomzahl.

8. Zusammenfassung 79

Literaturverzeichnis 79

Digitized by Google

Seite

V. Kapitel. **Absorptions- und Anregungsgrenzen** 84

1. Die Anregung der Hochfrequenzlinienspektra 84

Kontinuierliches und Linienhochfrequenzspektrum. — *K*-, *L*-, *M*- ... Serien. — Frequenz und Entstehungsort im Atom. — Anregung der Serien durch Elektronenstoß. — Ionisationsfrequenz. — Anregung durch Strahlung. — Modell der Linienemission.

2. Die Absorptionskanten 88

Das Fehlen der Serienlinienabsorption. — Die Absorption am Ende der Serie. — *K*-Serie als kürzeste Linienstrahlung.

3. Optische Absorptionskanten 91

Kontinuierliches Absorptionsgebiet am Ende der Na-Hauptserie. — Kontinuierliche Absorption in Sternspektren.

4. Zusammenfassung 91

Literaturverzeichnis 92

VI. Kapitel. **Das Quantengesetz des lichtelektrischen Effektes** 94

1. Das Einsteinsche Gesetz 94

Frequenz-Energiebeziehung. — Voltgeschwindigkeit. — Austrittsarbeit.

2. Die Forderungen des Gesetzes 95

Vier Forderungen des Quantengesetzes. — 1. Das Lenardsche Grundgesetz. — 2. Der universelle Charakter des Effektes. — 3. Das lineare (ν, V)-Gesetz. — 4. Das Elster-Geitelsche Proportionalitätsgesetz. — Die maximale Austrittsgeschwindigkeit.

3. Die experimentelle Prüfung des Gesetzes 97

Experimentelles. — Abweichende Ergebnisse von Ramsauer und Millikan. — Ramsauers Versuche. — Millikans Maximumpotential. — Oberflächeneinflüsse. — Ramsauers Verteilungsfunktion. — Erklärung der widersprechenden Ergebnisse von Ramsauer und Millikan. — Bestätigung der linearen (ν, V)-Funktion. — Ramsauers maximale Geschwindigkeiten. — Quantitative h-Bestimmung. — Erregungsgrenze und Kontaktpotential.

4. Der lichtelektrische Effekt von Flüssigkeiten 104

5. Die lichtelektrische Erregung von Gasen 104

Ionisationspotential und Photoeffekt.

6. Der Nutzeffekt des photoelektrischen Effektes 105

Frequenzbeziehung und Äquivalenzgesetz. — Lichtelektrische Ausbeute.

7. Zwei Schwierigkeiten in der quantentheoretischen Deutung des Photoeffektes 107

Ionisationsfrequenz der Dämpfe und Erregungsfrequenz fester Atome. — Die Geschwindigkeit der sekundären Röntgenstrahlenelektronen.

Literaturverzeichnis 108

Digitized by Google

Seite

VII. Kapitel. **Photochemie** 109

1. Einleitung und Grundbegriffe 109

Chemische und physikalische Photochemie. — Gesetze von Wittwer und Bunsen und Roscoe. Chemische und thermische Absorption. — Photochemische Extinktion. — Photochemische Aktivierung. — Photochemische Induktion und Deduktion. — Lichtdissoziation und Ionisation. — Photochemische Ausbeute.

2. Die photochemischen Quantengesetze 113

Einsteins Gesetze. – Die spezifische photochemische Ausbeute. — Die Bedeutung der Wellenlänge. — Zusammenhang mit der Dissoziationsarbeit. — Charakteristische Größen. — Der Wert des Güteverhältnisses nach dem Äquivalenzgesetz. — Temperatur und Druckunabhängigkeit.

3. Prüfung der Einsteinschen Quantengesetze 118

Wahl der Prüfungsbedingungen. — Konzentration der Wirkung auf wenige Moleküle. — Primäre und sekundäre Reaktionen. — Experimentelles. — Photolyse von Jodwasserstoff. — Ermittelung der spezifischen Ausbeute. — Thermochemische Daten. — Bestätigung des Äquivalenzgesetzes. — Photolyse von Bromwasserstoff. — Photolyse von Brom. — Photosynthese von Chlorwasserstoff. — Schwierigkeiten der Dissoziationshypothese. — Photolyse von Chlor.

4. Ein Versuch zur Deutung der Photochemie auf Grund des Bohrschen Atommodells 126

Neue Deutung der photolytischen Primärreaktion. — Lichtionisation des Chlors. — Lichtdissoziation des Chlors. — Bohrsche Zustände. — Anwendungen dieser Hypothese. — Prüfung an der Ozonisierung. — H_2O_2-Bildung. — Entscheidung zwischen neuer und alter Auffassung. — „Lebensdauer" des Bohrschen Zustandes. — Zerstörung des Bohrschen Zustandes. — Einfluß von Druck und Elektronenaffinität der Moleküle. — Beispiel: Photochemische Desozonisierung. — Sekundärer Einfluß von Druck und Wellenlänge. — Möglichkeit der thermischen Dissoziation. — Druck und Wellenlängenabhängigkeit bei der Ozonisierung. — Photochemische Flüssigkeitsreaktionen. — „Photochemische Extinktion" beim Bohrschen Zustand.

5. Zusammenfassung 134

Literaturverzeichnis 134

VIII. Kapitel. **Zusammenstellung von Atom- und Energiekonstanten** . 136

Literaturverzeichnis 139

Register 140

Digitized by Google

UNIV. OF CALIFORNIA

I.

Einleitung.

Literaturverzeichnis auf S. 7.

1. Die Anwendungsgebiete der Quantentheorie.

Die „Quantentheorie" beherrscht heute weite Gebiete der Physik. Entstanden aus einer Idee Plancks bei dem Versuch, die experimentell gemessene Energieverteilung im Normalspektrum der Strahlung des schwarzen Körpers theoretisch abzuleiten, nachdem die klassische Anschauung der gleichmäßigen Energieverteilung vollkommen versagt hatte, erweitert durch Übertragung auf intramolekulare Schwingungen, auf Erregung periodischer Schwingungen durch Strahlung, Atom- und Elektronenstöße, auf Energieübertragung von Strahlung auf Materie und Elektronen, steht heute die Quantentheorie trotz der Unkenntnis über ihr innerstes Wesen als eine der weitestgehenden und erfolgreichsten Hypothesen der modernen Physik da. Wir können unterscheiden zwischen den Gebieten, auf welchen die klassische Quantentheorie erwachsen ist, als Elektrodynamik und statistische Mechanik nicht mehr ausreichten, beobachtete Erscheinungen darzustellen, oder sich sogar als falsch erwiesen, und den Gebieten, in welche quantentheoretische Anschauungen mit unerhörter Kühnheit und zweifellosem Erfolg eingeführt wurden, ohne daß man sich vorerst physikalische Vorstellungen darüber machen kann. Zu dieser Klasse gehören z. B. die Wechselwirkungen zwischen Elektronen und elektromagnetischer Strahlung, zwischen elektromagnetischer Strahlung und chemischer Energie, Gebiete, die eben auf Grund der atomistischen Elektronenanschauung als gegebene Anwendungsgebiete einer atomistischen Energietheorie erschienen. Zur „klassischen" Quantenerscheinung rechnen wir die sich an die Theorie der schwarzen Strahlung direkt anschließenden Fragen der spezifischen Wärme, der Atomwärme, der Zustandsgleichung, der kinetischen Gastheorie.

Die Grundlagen der Quantentheorie und ihre Anwendungen auf die Theorie der festen Körper und Gase, also die klassischen Grundlagen und Anwendungen hat S. Valentiner in zwei Heften dieser Sammlung

Digitized by Google

behandelt. Aufgabe der vorliegenden Bearbeitung ist die Behandlung der zweiten obengenannten moderneren Anwendungsgruppe vom Standpunkt des experimentellen Physikers aus, also soweit Theorie und Experiment nebeneinander fortgeschritten sind. Wir wollen in erster Linie die Vorgänge behandeln, in welchen elektromagnetische Strahlung durch Elektronenstoß erregt wird, oder in welchen umgekehrt die elektromagnetische Strahlungsenergie auf absorptions- und emissionsfähige atomistische Gebilde (Moleküle, Atome, Elektronen) übertragen wird.

Die Prüfung der Berechtigung der Anwendung der Quantentheorie auf diese Vorgänge ist nicht von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus vorzunehmen. Im Grunde genommen, läuft sie auf eine Bestimmung der Konstanten h, des universellen Wirkungsquantums, hinaus, welche sich aus allen Anwendungen quantitativ gleich ergeben sollte. Nun gestatten nicht alle diese Gebiete so exakte Messungen, daß aus jeder Anwendung auch eine Präzisionsbestimmung der Konstanten h auszuführen ist. Wir müssen daher zu letzteren solche Vorgänge aussuchen, bei denen prinzipielle Fehlerquellen und Unsicherheiten der Messungen nicht vorliegen, bzw. bei denen diese eingehend studiert und aufgeklärt werden konnten. Das sind vor allem die h-Bestimmungen aus erregter Maximalfrequenz des kontinuierlichen Röntgenspektrums und erregender Spannung, dann auch die lichtelektrischen h-Bestimmungen. Zur anderen Klasse gehören die Erscheinungen, bei denen eine Präzisionsbestimmung noch nicht gelungen ist, die wohl aber durch die Möglichkeit zahlreicher Anwendungen sowohl dem Sinne der Theorie nach als auch zahlenmäßig in der Größenordnung durch die Quantentheorie eine weitgehende Erklärung finden (besonders Erregung der Spektrallinien durch Elektronenstoß, Photochemie).

Hierbei kommen wir zu anschaulichen einheitlichen Bildern über die inneratomistischen Vorgänge, welche bei der Emission und Absorption elektromagnetischer Strahlung und ihren Folgen sich abspielen.

2. Das Elementarquantum der Elektrizität.

Die Existenz des Elementarquantums. In dem ganz allgemeinen Quantenansatz der Energie-Frequenzbeziehung $h\nu = \varepsilon V$, der Übertragung der Energie- (oder Wirkungs-) Quantentheorie von rein periodischen Vorgängen der elektromagnetischen Strahlung (Quantum $h\nu$ der Frequenz ν) auf nicht periodische Vorgänge (Elektronenenergie εV, Ladung des Elektrons ε, Voltgeschwindigkeit V), ist Gebrauch gemacht von der Größe ε, der Ladungsgröße des Elektrons, dem elektrischen Elementarquantum. Die Frage nach der Existenz und der Größe dieser Ladungseinheit steht seit 10 Jahren im Mittelpunkt der experimentellen Forschung. Selten ist für eine Frage ein so ausgedehntes Untersuchungsmaterial beigebracht worden. Und doch wird von manchen Forschern die Auf-

Digitized by Google

gabe noch nicht als gelöst angesehen. In der Tat scheint vorerst noch ein arger Zwiespalt zu bestehen: Den Ergebnissen von Millikan und seinen Schülern, die vielfach überprüft sind (z. B. Regener, Edgar Meyer u. K. Bär), stehen gegenüber die Wiener Resultate Ehrenhafts und seiner Schüler: Während erstere die Größe des Elementarquantums auf Promille sichergestellt halten, bezweifelt Ehrenhaft sogar die Existenz desselben. Beide Ansichten sind in zahllosen Abhandlungen vertreten und bekämpft worden.

Bestimmungsmethode von ε. Die Bestimmungsmethode besteht darin, daß sehr kleine materielle Teilchen, frei schwebend in einem Kondensator, elektrisch geladen werden; man läßt an denselben ein elektrisches Feld $\mathfrak{E}$ angreifen, von solcher Richtung und Stärke, daß die an der Teilchenladung angreifende elektrische Kraft $\mathfrak{E}$ der an der Masse m angreifenden Schwerkraft gerade das Gleichgewicht hält. Ist die Ladung des Teilchens $n\varepsilon$, wo ε die gesuchte Ladungseinheit ist, so gilt die Gleichgewichtsbeziehung

$$n\varepsilon\mathfrak{E} = mg$$

und nach Ladungsänderungen

$$n'\varepsilon\mathfrak{E}' = mg = n''\varepsilon\mathfrak{E}'' = \cdots$$

Der größte gemeinsame Teiler der Ladungswerte $n^i\varepsilon$ ist das gesuchte Elementarquantum. Zur absoluten Bestimmung von ε muß die Masse des Teilchens bekannt sein, oder gemäß $m = {}^4/_3\pi a^3\sigma$, der Radius a und das spezifische Gewicht σ. Hierfür steht eine zweite Beziehung zur Verfügung: das sogenannte Stokessche Gesetz, welches eine Beziehung zwischen Fallgeschwindigkeit kleiner Kugeln und Teilchenradius gibt. Es dürfte heute nicht mehr zweifelhaft sein, daß in der Größenbestimmung ein Grund für die Diskrepanz der Ergebnisse zu suchen ist: Das Stokessche Gesetz gilt nur für Kugelgestalt, es muß dazu nach einer von Cunningham gegebenen Theorie noch korrigiert werden für Teilchen, welche kleiner sind gegen die freie Weglänge der Gasmoleküle, eine Korrektion, welche abhängig ist von der Art der Zusammenstöße zwischen Teilchen und Gasmolekülen, welche elastisch und nichtelastisch sein können.

Unsicherheit über den Gültigkeitsbereich der Methoden. Hier greifen die Versuche an, die Abweichungen der Ehrenhaftschen Ergebnisse von denen Millikans und anderer zu erklären. Ersterer erhält die sehr wesentlichen Abweichungen (Unterschreitungen) von Millikans Wert wachsend mit abnehmender Teilchengröße. Als Unsicherheitsfaktoren treten hier auf das Stokessche Gesetz selbst, die Kugelgestalt, die Struktur der Teilchen (kompakt oder schwammig), also ihr spezifisches Gewicht, und der wirksame Radius. Besonderes Interesse beanspruchen neuere Versuche von Regener und Radel: sie finden, daß die Unterschreitungen des ε-Wertes erst beginnen, wenn zur Messung Teilchen unter einer bestimmten Teilchengröße herangezogen werden, und zwar — das ist das wesentlich Neue — ist dieser „kritische Radius" charakteristisch für die Dichte des Materials des Teilchens: je größer die Dichte des Teilchenmaterials ist, bei desto größeren Radien beginnen die Unterschreitungen. Regener sieht hierin — und kommt dabei auf neuem Wege zu Schlüssen, welche Schidlof und Targonski aus anderen Versuchen gezogen hatten — die Wirkung einer um das Teilchen lagernden verdichteten Gasschicht, welche die wirksame Teilchengröße und seine Beweglichkeit vorerst unkontrollierbar beeinflußt. Es ist zu hoffen, daß hier Versuche bald nähere Aufklärung bringen.

Digitized by Google

Vorerst besteht absolut kein Grund, die Existenz des elektrischen Elementarquantums aufzugeben. Die noch bestehenden Unklarheiten sind unserer Ansicht nach vielmehr auf unsere mangelnde Kenntnis auf dem Gebiete „der Physik des millionstel Millimeters“ zu schieben.

Die Konstanz der Elementarladung und ihr Wert. Die Plancksche Strahlungstheorie gestattet die Berechnung des Elementarquantums der Elektrizität ε wie auch der Konstanten h aus anderen mit einiger Sicherheit ermittelten Konstanten. Für ε folgt ungefähr 4,7 bis 4,8 $\times 10^{-10}$ stat. Einheiten, für h etwa 6,5 $\times 10^{-27}$ erg sec. Rechnen wir mit diesem h-Wert auf allen Gebieten der Gültigkeit der Gleichung $\varepsilon V = h\nu$ die Größe ε aus, so erhalten wir denselben ε-Wert, wie aus dem Strahlungsgesetz, und beide stimmen mit Millikans Zahl bestens überein, welche dieser aus zahlreichen Präzisionsmessungen ermittelt hat. Nach diesem nehmen wir als zurzeit bestfundierten Wert $\varepsilon = 4{,}774 \times 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten mit einer Unsicherheit von weniger als einer Einheit der zweitletzten Dezimale.

3. Die Bohrsche Emissionstheorie.

Wir legen unseren Betrachtungen ein bestimmtes Atommodell zugrunde, ein Atom, dessen wesentlichste Eigenschaften in engstem Zusammenhang mit der Quantentheorie festgelegt sind. So wird ein wesentlicher Teil unserer Untersuchungen insofern zu einer Begründung der Quantentheorie herangezogen werden, als er zu Ergebnissen führt, welche mit aus dem quantentheoretisch festgelegten Atombau abgeleiteten Folgerungen in Übereinstimmung stehen. Wir denken hierbei in erster Linie an die Deutung der schon lange bekannten Seriengesetzmäßigkeiten in den Spektren der Atome, welche erst durch die Anregungsversuche von Franck in Zusammenhang mit der Bohrschen Atomtheorie eine physikalische Grundlage bekommen haben.

Die Bohrsche Atomtheorie baut sich auf einem Modell des Atoms auf, welches erstmalig von Lenard zur Deutung der Erscheinungen beim Durchgang von Kathodenstrahlen durch Materie aufgestellt wurde, und das in seinen wesentlichsten Zügen von E. Rutherford viele Jahre später mit den Versuchen von Geiger und Marsden u. a. über den Durchgang von α-Strahlen durch Materie eine neue quantitative Begründung erfahren hat. Das Atom besteht hiernach aus einem Kern mit einer resultierenden*) positiven Ladung von ε Einheiten, der von ε (negativen) Elektronen umgeben ist, so daß das Atom elektrisch neutral wird. Lenard baut den Kern aus ε „Dynamiden“ auf. Es ist heute

*) „Resultierend“, weil die β-Strahlenemission radioaktiver Elemente das Vorhandensein von „Kernelektronen“ zeigt.

Digitized by Google

gebräuchlich, ihn aus „Wasserstoffkernen“ und „Heliumkernen“ bestehend anzunehmen, d. h. H^+-Ionen und He^{++}-Ionen (α-Teilchen). Sieht man konsequenterweise auch den He-Kern als zusammengesetzt aus vier H-Kernen und zwei „Kernelektronen“ an, so darf man doch gerade dieser Kombination eine besondere Rolle zusprechen, da sie in den α-Strahlen so auffallend stabil in Erscheinung tritt.

Die Zahl z, die Kernladungszahl, ist gleich der Ordnungszahl oder der Atomnummer, d. h. gleich der Stelle des betreffenden Atoms im (chemischen, periodischen) System der Elemente, wie aus direkten Messungen über die Streuung der α-Strahlen und aus mehreren indirekten Folgerungen folgt. Der vom Kern eingenommene Raum, an welchem sich der weitaus größte Teil der Atommasse konzentriert, ist nur ein kleiner Bruchteil des Atomvolumens, seine Ausdehnung von der Größenordnung 10^{-12} bis 10^{-13} cm als obere Grenze.

Die Elektronen umlaufen den Kern auf bestimmten Bahnen, derart geordnet, daß eine gewisse Anzahl von Elektronen eine „Elektronenschale“ bildet, so daß an gewissen Stellen des Systems der Elemente eine Schale voll besetzt ist, mit dem folgenden Element also eine neue Elektronenschale beginnt. Die Anzahl der Elektronen auf einer Schale, oder auch das Beginnen neuer Schalen steht in direktem Zusammenhang mit der Periodizität des Systems der Elemente, indem jede neue Schale bei dem Alkalimetall beginnt und mit dem an achter Stelle darauffolgenden Edelgase voll besetzt ist.

Ein solches Atommodell bietet nun noch keine Möglichkeit, die Emission von Spektralserien abzuleiten, ja nicht einmal die Existenz von scharfen Spektrallinien überhaupt zu erklären. Die Theorien der Lichtanregung in Atomen, welche im wesentlichen auf Lenard und Stark zurückgehen, verbinden die Emission mit der bei der Rekombination eines Ions zum neutralen Atom — durch Anlagerung eines freien Elektrons an das Atomion — frei werdenden Energie. Die Lichtanregung bestünde also in der Ionisation, die Lichtaussendung in der Rekombination. Emission ohne Ionisation ist nach Stark darin begründet, daß das Elektron nicht immer durch den Anregungsvorgang so weit vom Atom fortgebracht werden muß, daß es als „Leitungselektron“ im Gase „elektrisch frei“ ist; es kann elektrisch noch an den Kern gebunden, also nur „optisch frei“, das Atom nur partiell ionisiert sein.

Bohrs Theorie baut sich grundsätzlich auf der gleichen Anschauung auf, führt aber durch besondere Quantenbedingungen zu quantitativen und direkt prüfbaren Folgerungen. Die Emissionsfrequenz wird von der Umlauffrequenz des Elektrons um den Kern vollständig getrennt. An ihre Stelle tritt die quantenmäßige Festlegung der Emissionsfrequenz aus der Anregungsenergie.

Digitized by Google

Die „Anregung“ eines Atoms besteht darin, daß ein Elektron der äußersten Elektronensphäre vom Atom entfernt wird. Wie nun die Anordnung der Elektronenschalen oder Elektronensphären im Innern des Atoms gesetzmäßig festgelegt ist, indem zwischen den einzelnen Schalen bestimmte energetische Beziehungen bestehen, so soll ein Elektron auch nicht auf jede beliebige Entfernung vom Atom gebracht werden können, sondern nur auf solche Bahnen, welche generellen, quantenmäßig festgelegten, für jedes Atom zahlenmäßig angebbaren Bedingungen genügen.

Weder eine nähere Begründung noch ein spezielles Bild dieses Vorgangs soll hier gegeben werden. Zu ersterer sei auf die kurze Zusammenfassung in Valentiners Buch (Sammlung Vieweg, Bd. 15, Kapitel 7) oder auf Sommerfelds „Atombau“ verwiesen. Ein bestimmtes Bild sich zu machen, erscheint nicht nötig, da für das folgende ja immer nur die Beziehungen zwischen Anregungsenergie und Emissionsfrequenz wesentlich sind. Vielleicht kann aber empfohlen werden, sich den Vorgang ganz mechanisch vorzustellen, in der Art, wie wir oben bereits bei der Anregung des Atoms begonnen haben. Die anschließenden Fragen, vor allem in Kapitel 2 und 3, sind unabhängig von der Art des Bildes.

Das angeregte Atom ist gegen das normale also so verändert, als ob ein Elektron von der äußeren Bahn des nicht angeregten Atoms auf eine weiter vom Atom abliegende mögliche Bahn oder Zone gebracht worden sei. Auf dieser Bahn bleibt das Elektron eine Zeitlang, aber ohne zu strahlen, obwohl es sich bewegt. Hierin liegt das Aufgeben der klassischen Elektrodynamik, nach welcher ein kreisendes Elektron strahlen muß. Die Lebensdauer dieses angeregten Zustandes ist eine beschränkte (nach experimentellen Messungen von der Größenordnung 10^{-8} sec): Das Atom verwandelt sich unter Rückfallen des Elektrons auf seine Ausgangsbahn in den normalen Zustand zurück. Hierbei wird die Energie, welche zur „Hebung“ des Elektrons erforderlich war, also „absorbiert“ wurde, wieder frei, und zwar in Form einer monochromatischen, elektromagnetischen Strahlung, deren Frequenz gegeben ist durch die Energiedifferenz des angeregten und des nichtangeregten Zustandes. Sind die Energiebeträge E_A und E_0, so ist die Frequenz gegeben durch

$$h\nu = E_A - E_0.$$

Hierin bedeutet h die Plancksche Konstante, das Wirkungsquantum, $h\nu$ also das „Energiequantum“ der Frequenz ν.

Wenn auch zweifellos dem universellen Wirkungsquantum die tiefere physikalische Bedeutung zukommt, so legen wir den experimentellen Fragen durchweg die Beziehungen zwischen Energiequantum $h\nu$ und anderen Energieformen zugrunde. Der Grenzfall der Anregung eines Atoms liegt in der gänzlichen Entfernung des Elektrons aus dem Atom, aus dem Bereich der rückziehenden Kräfte: er besteht in der Ionisierung.

Digitized by Google

Die Gleichsetzung der zur Hebung des Elektrons erforderlichen Energie mit der aus der bei der Rekombination emittierten Strahlungsenergie $h\nu$ verlangt auch die Umkehrung des Vorganges: durch Absorption einer Frequenz ν muß das Elektron ebenfalls „gehoben" werden, so daß das Atom einen Energiezuwachs $\Delta E = h\nu$ empfängt. Diese Anregungsenergien des Atoms können aber nur bestimmte Größen haben, nämlich solche, daß das Elektron auf mögliche Bahnen gehoben wird. Deshalb werden nur solche Frequenzen absorbiert werden, welche auch emittiert werden.

Über die Ausbreitung der Strahlung machen wir keine Annahmen; wir beschränken uns auf die Frage nach der Gültigkeit der Quantentheorie im Innern des Atoms, fast so, als ob der quantenmäßige Energieaustausch eine Folge des energetischen Aufbaues des Atoms sei. Die Interferenzerscheinungen, welche die Grundlage der klassischen Theorie der Lichtausbreitung bilden, sind quantenmäßig noch nicht zu erfassen. Nur in einem Falle begegnen wir hier Schwierigkeiten: bei der Auslösung von Elektronen durch Röntgenstrahlen, worüber später Näheres zu sagen ist. Die Einsteinsche Theorie der Lichtquanten, die Nadelstrahlung, konnte bisher noch nicht in das Bereich experimenteller Prüfung gebracht werden.

Literaturverzeichnis.

Bohr, Niels. Über die Serienspektren der Elemente. ZS. f. Phys. **2**, 423, 1920.

Born, M. Der Aufbau der Materie. Verlag J. Springer, Berlin 1920. (Zur Einführung in die moderne Atomphysik.)

Ehrenhaft, F. Zahlreiche Abhandlungen in der Wiener Akademie, Physikalischen Zeitschrift u. a. in den Jahren 1910 bis 1920, um die Existenz von Ladungseinheiten, die kleiner als die Elementarquanten sind, nachzuweisen.

Lenard, Ph. Über die Absorption von Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **12**, 714, 1903. S. 735 ff.: Entwickelung der Dynamidentheorie.

March. Theorie der Quanten und der Strahlung. Verlag Ambr. Barth, 1919.

Millikan, R. A. Das Elementarquantum der Elektrizität. Ann. d. Phys. **50**, 729, 1916; Phil. Mag. (6) **34**, 1, 1917. Letzte Präzisionsbestimmung führt zu $e = 4{,}774 \times 10^{-10}$ stat. Einh.

Reiche, F. Quantentheorie. Verlag J. Springer, Berlin 1920.

Sommerfeld, A. Atombau und Spektrallinien. 2. Aufl. Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1920.

Valentiner, S. Die Grundlagen der Quantentheorie. Sammlung Vieweg, Bd. 15. Die Anwendungen der Quantenhypothese. Sammlung Vieweg, Bd. 16.

Digitized by Google

II.

Die Quantenbeziehung der Resonanz- und Ionisierungsenergie.

Literaturverzeichnis auf S. 44.

1. Die Energieübertragung von freien Elektronen auf Atomelektronen.

Bohrs Frequenzbeziehung. In der auf Bohrs Atommodell aufgebauten Atomtheorie werden ganz bestimmte quantitative Beziehungen zwischen Frequenz der Spektrallinien einerseits und der zu ihrer Erregung erforderlichen Energie andererseits gemacht. Die sogenannte Bohrsche Frequenzbedingung sagt in der Form, in welcher sie für die hier zu behandelnden Fragen in Betracht kommt, aus: Wenn einem Elektron im Atom auf einer Grundbahn, d. h. einer im normalen (unerregten und neutralen) Zustand möglichen Bahn Energie zugeführt wird, kann dieses als kleinst möglichen Energiebetrag den aufnehmen, welcher es auf die nächst höhere mögliche Bahn um den Kern hebt. Das gehobene Elektron springt nach sehr kurzer Zeit von der neuen Bahn wieder zurück auf seine ursprüngliche und sendet die dabei frei werdende Energie als monochromatische Strahlung der Frequenz ν aus. Nehmen wir allgemein die Hebung eines Elektrons auf die mögliche Bahn n an, so ist durch die Energiefrequenzbeziehung

$$\nu = \frac{E_n - E_o}{nh}$$

die beim Rücksprung emittierte Energie gegeben, worin n die Ordnungszahl des Ringes ist, bis zu welchem es entfernt wurde und o die des Ringes, bis zu welchem es unmittelbar zurückspringt, E die den Ringen zukommende Energie und h die Plancksche Konstante.

Dasselbe gilt auch dann, wenn das zum Atom gehörende Elektron aus irgendwelchen Gründen in dem Augenblick, indem ihm Energie zugeführt wird, sich nicht auf seiner normalen, sondern schon auf einer erhöhten Quantenbahn befindet; wenn das Atom ionisiert ist, also ein Elektron verloren hat, so übertragen sich die gleichen Verhältnisse, nur mit anderen Energiewerten, auf ein anderes noch zum Atom gehörendes und erregbares Elektron. Wir nehmen ferner mit gutem Grunde an, daß die für die optische Strahlung in Betracht kommenden Elektronen nur die äußeren Elektronen des Atoms sein können.

Digitized by Google

Die Erregungsstufen des Atomelektrons. Aus dieser Anschauung ziehen wir folgende Konsequenzen:

a) Wird ein normales, d. h. nicht ionisiertes und nicht angeregtes Atom durch Elektronen wachsender Geschwindigkeit bombardiert, so erleiden diese Elektronen bei einer gewissen Geschwindigkeit erstmalig einen Energieverlust. Auch bei weiter gesteigerter Geschwindigkeit treten neue Verluste nur bei ganz bestimmten Stufen der Elektronenenergie 1, 2, 3 ... n auf, bis bei einer weiteren kritischen Geschwindigkeit der erregenden Elektronen Ionisation des Atoms eintritt. Diese Grenzenergie bringt also das Elektron von seiner Grundbahn ins „Unendliche", d. h. macht es elektrisch frei von den Atomkräften.

b) Die Elektronenenergien, bei welchen Geschwindigkeitsverluste auftreten, entsprechen den Absorptionsfrequenzen des neutralen Atoms. Wird das Elektron nicht gehindert, so springt es zurück und sendet bei dem Rücksprung auf seine Grundbahn die aufgenommene Energie als monochromatische Strahlung aus.
Diese Serie des unerregten Atoms ist die Absorptionsserie des unerregten Atoms. Die Frequenz der ersten Linie der Serie ist gleich dem ersten Geschwindigkeitsverlust, den die Elektronen in unerregtem Gase erleiden.

c) Die größte Energie, welche das Elektron des Atoms aufnehmen kann, ist die, welche es frei macht, welche das Atom ionisiert. Diese Grenzenergie des stoßenden Elektrons heißt die Ionisierungsenergie oder die Ionisierungsspannung. Hat das stoßende Elektron eine größere Energie als diese, so kommt die Differenz zwischen Elektronenergie und Ionisierungsspannung als kinetische Energie dem losgelösten Elektron zu.

d) Die höchste Frequenz, die ultraviolette Grenzfrequenz der Absorption, ist gegeben durch die Ionisierungsspannung. Bei Erregung mit dieser Grenzenergie soll Emission der Seriengrenze auftreten, oder wenn durch ein elektrisches Feld die Wiedervereinigung des gerade aus dem Atomverbande herausgehobenen Elektrons mit diesem unmöglich gemacht ist, gar keine Strahlung, sondern nur Ionisation.

e) Da nur verlangt ist, daß dem Elektron im neutralen Atom eine Energie E_1, E_2 ... zugeführt wird, um es zur Emission anzuregen, so ist es gleichgültig, welcher Art diese zugeführte Energie ist. Wird das Gas — statt mit Elektronen — durch Strahlung erregt, so wird eine Erregung nur dann eintreten, wenn ihre Energie gerade $h\nu$ beträgt. In diesem Falle spricht man von den Resonanzfrequenzen oder der Resonanzstrahlung des neutralen Atoms. Die Resonanz ist dadurch charakterisiert, daß absorbierte Strahlung einer

Digitized by Google

Frequenz ν nicht in Wärme verwandelt, sondern quantitativ als Strahlung der gleichen Frequenz ν wieder emittiert wird. Bedingung für die Emission der Resonanzstrahlung ist, daß das durch Strahlung gehobene Elektron des Atoms nur auf seine Ausgangsbahn zurückspringen kann.

f) Absorption einer Frequenz ν wird nur dann eintreten, wenn ein Atomelektron durch Aufnahme der entsprechenden Energie $h\nu$ auf eine höhere stabile Bahn gehoben werden kann. Das gilt sowohl für die neutralen Atome (unerregter Zustand, Absorptionsserie, Hauptserie), als auch für erregte Atome (angeregt oder ionisiert, Absorption in den Emissionsserien).

2. Die experimentellen Methoden.

Resonanz- und Ionisationsspannung. Der experimentellen Prüfung sind diese Folgerungen in einer der einfachen Fragestellung entsprechenden Art zugänglich. Sie hat sich in erster Linie auf zwei Punkte zu erstrecken, welche offenbar für das Atom (oder Molekül) charakteristisch sind: der erste Energieverlust, welchen ein Elektron erleiden kann, muß der sein, der zur Hebung des Elektrons von der Grundbahn auf die nächst höhere verbraucht wird und der Grundlinie der Hauptserie des Spektrums, unter Umständen auch der Resonanzlinie entspricht: die Resonanzspannung. Der größte Energieverlust muß der sein, welcher zur gänzlichen Entfernung des Elektrons aus dem Atomverband erforderlich ist: die Ionisierungsspannung.

Ionisierungsspannung. Wie aus der Theorie der Gasentladung bekannt, vermögen Elektronen neutrale Moleküle oder Atome zu ionisieren, d. h. von ihnen ein Elektron abzuspalten. Die hierzu erforderliche Energie wird der Bewegungsenergie der Elektronen entzogen. Diese muß eine bestimmte Höhe überschreiten, welche für jedes Gas (oder jeden Metalldampf) eine charakteristische Größe ist, bestimmt durch die Energie- und Stabilitätsbedingungen der Elektronen im Atom.

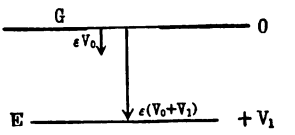
Unter der „Ionisierungsspannung" verstehen wir also die Spannung, welche das stoßende Elektron durchlaufen haben muß, um die zur Ionisierung des Atoms erforderliche Mindestgeschwindigkeit zu erlangen. Dieser Begriff entstammt den Theorien von Lenard-Stark-Thomson. Die Energie des Elektrons (Ladung ε), welches die Spannung V durchlaufen hat, ist εV, die Dimension $m^{1/2} l^{1/2} t^{-1} \times m^{1/2} l^{3/2} t^{-1} = m l^2 t^{-2}$ = [Energie]. Da $\varepsilon V = {}^1/_2 \mu v^2$, wo μ die Masse und v die Geschwindigkeit des Elektrons ist, so spricht man auch von der Voltgeschwindigkeit des Elektrons, da V und v^2 durch einen universell konstanten Proportionalitätsfaktor $2\frac{\varepsilon}{\mu}$ miteinander verbunden sind. Ionisiert nennen

Digitized by Google

wir das Atom dann, wenn sein Elektron aus dem Atomverbande gänzlich entfernt, den elektrischen Kräften des Kernes entzogen, also ins „Unendliche“ gebracht ist.

In Fig. 1 ist G eine Elektronenquelle, z. B. ein Glühdraht. Wird ein Draht auf hohe Temperatur geheizt, so erhalten die freien Elektronen eine so große Energie, daß sie aus demselben auszutreten vermögen. Die Geschwindigkeit, mit der sie den Draht verlassen, gemessen in Volt, sei V_0, ihre Energie ist also εV_0. Gegenüber dem Glühdraht G liegt eine zweite Elektrode E, zwischen G und E liegt eine Spannung von V_1 Volt, so daß G auf dem Potential 0, E auf $+ V_1$ Volt gehalten. Die Elektronen bewegen sich in dem (vollkommen gasfreien) Raume in der Richtung des Feldes und haben, nach E gelangt, eine Energie $\varepsilon (V_0 + V_1)$ erlangt. Die Energie eines Elektrons in einem Punkte im gegebenen homogenen Felde ist also nur abhängig von seiner Entfernung von der Quelle, insonderheit unabhängig von dem Wege, auf welchem es bis zu dem Punkte gekommen ist.

Fig. 1.



Elastische und unelastische Zusammenstöße zwischen Elektronen und Atomen. Zur Untersuchung der Energieverluste der Elektronen bei Zusammenstößen mit Gasatomen (oder Molekülen oder Dämpfen) bringen wir diese in den Raum zwischen G und E (Fig. 1). Wie Franck und Hertz gefunden haben, ist der Zusammenstoß zwischen Elektron und Atom oder Molekül bei den Edelgasen und den Metallatomen im Dampfzustand, die bekanntlich keine Elektronenaffinität haben, unterhalb einer gewissen kritischen Geschwindigkeit der Elektronen ein elastischer, d. h. das Elektron verliert weder, noch gewinnt beim Zusammenprall Energie. Dagegen ist der Zusammenstoß mit mehratomigen Gasen um so mehr unelastisch, je größer ihre Elektronenaffinität ist. Bei diesen werden also die Elektronen schon unterhalb der kritischen „Ionisierungs“-geschwindigkeit einen Teil ihrer Energie verlieren, die in kinetische (Wärme-) Energie der Moleküle verwandelt wird. Daß neben der Ionisierung der Moleküle Dissoziation in die Atome eintritt, ergibt eine Erschwerung dieser Versuche und ihrer Deutung. Für Edelgase und die Metalldämpfe, die beide einatomig sind, fällt diese Schwierigkeit weg.

Treten die Elektronen (Fig. 1) in einem Gas bzw. einem Metalldampf in ein die Elektronen beschleunigendes Feld ein, so bewegen sie sich trotz dem Einfluß des elektrischen Feldes nicht geradlinig, sondern werden durch die sehr zahlreichen (elastischen) Zusammenstöße mit den Molekülen auf molekularen Zickzackbahnen hin und her geworfen. Sie gewinnen so auf einer freien Bahn zwischen zwei Zusammenstößen nur sehr wenig Energie, weil sie in der Feldrichtung nur eine kleine Strecke weitergekommen sind, ihre Energie aber nur von der Entfernung von der Quelle abhängt. Der erste Eintritt eines Energieverlustes wird sich

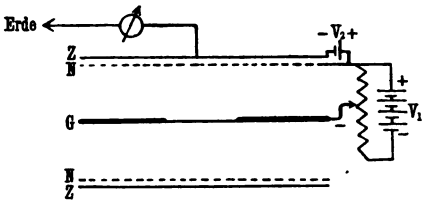
Digitized by Google

also sofort bemerkbar machen, wenn es gelingt, die hierdurch vernichtete Ankunftsgeschwindigkeit der Elektronen an E zu messen.

Da die Elektronen ihrer zickzackförmigen Bahn wegen nur sehr langsam vorwärts kommen, wird die Messung sehr genau sein. Der Geschwindigkeitsverlust wird in dem Augenblick eintreten, wenn der Energieverlust der Elektronen direkt vor E eintritt.

1. Methode zur Bestimmung der Energieverluste der Elektronen. Zwischen einem als Elektronenquelle dienenden Platindraht G und einem zylindrischen (8 cm Durchmesser) Platinnetz N wird eine die Elektronen beschleunigende Spannung (also G negativ, N positiv) angelegt. Nur 1 bis 2 mm vom Netz N entfernt liegt der Platinzylinder Z, der über ein Galvanometer zur Erde abgeleitet ist.

Fig. 2.



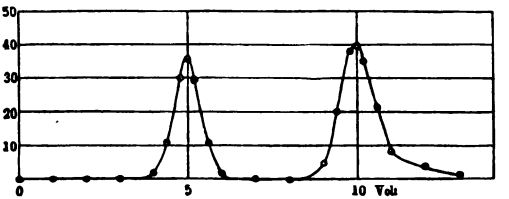
Zwischen Z und N liegt eine kleine konstante, die Elektronenbewegung verzögernde Spannung (Fig. 2).

Die ganze Anordnung war in Glas eingeschmolzen, peinlichste Sauberkeit ist für diese Versuche erforderlich.

Das Feld V_1 wird mittels eines Potentiometers in kleinen Stufen von Null an vergrößert. Sobald das beschleunigende Feld V_1 größer als das verzögernde V_2 ist, wird ein mit gesteigertem V_1 zunehmender Strom über das Galvanometer zur Erde abfließen. Wird die Geschwindigkeit der Elektronen so gesteigert, daß sie durch Ionisation ihre Energie verlieren — eine andere Art des Energieverlustes bleibe bei der Besprechung der Methodik zunächst unberücksichtigt —, so wird der Strom fallen, denn die Elektronen verlieren ihre kinetische Energie und die durch Stoßionisation gebildeten Ionen haben so geringe Geschwindigkeit, daß sie gegen das Feld V_2 nicht ankommen, also auch kein Strom über Z und das Galvanometer mehr abfließen kann. Die Methode mißt also in diesem Moment des Rückganges des Galvanometerstromes den ersten Energieverlust, welchen die Elektronen erleiden.

Wird die beschleunigende Spannung über die Ionisierungsspannung gesteigert, so rückt die Zone, in welcher die Elektronen Energieverlust erleiden, näher zur Elektronenquelle. Es werden also, wenn der Energie-

Fig. 3.



verlust eine konstante Größe, unabhängig von der Geschwindigkeit ist, jetzt wieder Elektronen von der Geschwindigkeit: beschleunigende Spannung minus Verlustspannung in den Raum NZ eintreten, sobald sie

Digitized by Google

das kleine verzögernde Feld überwinden können. Der Galvanometerstrom steigt wieder; ist die beschleunigende Spannung gleich der doppelten Verlustspannung geworden, so tritt der erste Energieverlust in der Mitte des Feldes, der zweite von neuem direkt vor dem Netz N ein, der Strom fällt wieder auf Null herab.

Die vorstehende Fig. 3 gibt eine Kurve, die J. Franck und G. Hertz in Hg-Dampf erhalten haben. Als Geschwindigkeit, bei welcher der erste Energieverlust auftritt, erhalten sie 4,8 bis 5,0 Volt.

Absolutwert der Energieverluste. Ihre besondere Bedeutung erhält diese Methode dadurch, daß sie auch den Absolutwert der Energieverluste ergibt. Die Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen ist eine unsichere Größe, sie ist in der Spannung des ersten Energieverlustes enthalten. Unabhängig von ihr gibt die Differenz zweier aufeinander folgender, durch den gleichen Vorgang, z. B. die Ionisierung, bedingter Stromabfallpunkte den wahren Energieverlust beim Stoß.

2. Methode zur Bestimmung der Energieverluste der Elektronen. Die andere Methode unterscheidet sich von der eben beschriebenen darin, daß die Elektronen ihre Energie nicht auf einem langen Zickzackwege erhalten, sondern in hohem Vakuum auf einer kurzen Strecke in gerader Bahn, und mit einer so definierten Maximalgeschwindigkeit in ein verzögerndes Feld eintreten. Sie ist daher auch geeignet zur Messung der Ionisationsspannung von zweiatomigen Gasen. Infolge des verzögernden Feldes werden nicht die Elektronen über Auffangeelektrode und Galvanometer als Indikatorstrom abfließen, sondern erst die bei Eintreten von Ionisation gebildeten positiven Ionen erzeugen einen Strom zwischen Elektronenquelle und Auffangzylinder (Fig 4).

Fig. 4.

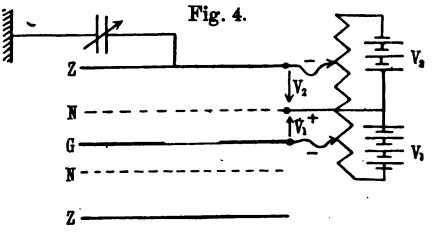
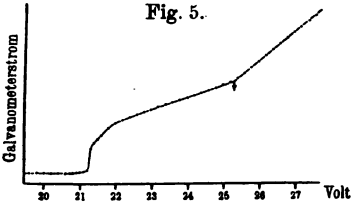


Fig. 5.



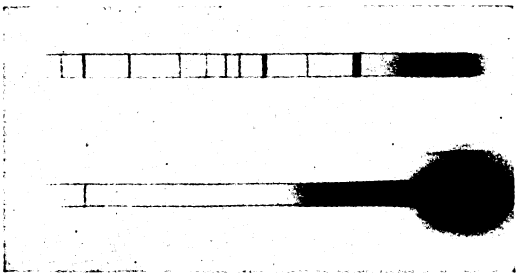
Die Anordnung besteht wieder aus einem Glasgefäß, in dem sich der Glühdraht G, ein Netz N und der Auffangzylinder Z befindet. Die vom Glühdraht G ausgesandten Elektronen werden durch V_1 beschleunigt und treten durch das Netz N in den Raum NZ aus. Hier herrscht ein verzögerndes Feld, so groß, daß die Elektronen selbst nicht zum Aufsammelzylinder Z, der mit dem einen Elektrometer verbunden ist, kommen können. Eine — positive — Aufladung von Z tritt also erst ein, wenn Elektronen solcher Geschwindigkeit durch N hindurchtreten, daß sie im Raume NZ positive Ionen durch Stoß zu bilden vermögen, welche dann im Felde NZ auf Z gebracht werden.

Digitized by Google

Als Beispiel des beschriebenen Kurvenverlaufes ist in Fig. 5 eine von Franck in Helium aufgenommene Stromspannungskurve gegeben: Die positive Aufladung der Elektrode Z (Ordinate) als Funktion des beschleunigenden Potentials V_1 (Abszisse), welche bei 21,25 Volt beginnt und bei 25,5 Volt eine erneute Zunahme zeigt, entsprechen zwei Energieverlusten dieser Größe. Auf die nähere Deutung kommen wir später zurück.

Die verschiedenen Energieverluste der Elektronen; das Auftreten von Strahlung. Nach dem anfangs gegebenen prinzipiellen Überblick über die nach der Bohrschen Atomtheorie bei Zusammenstößen zwischen Elektronen und Atomen zu erwartenden Erscheinungen wird der der Ionisation entsprechende Energieverlust des stoßenden Elektrons der letzte sein. Hiernach ist für eine Untersuchung sämtlicher Möglichkeiten nur die zweite Methode geeignet. Die erste gestattet nur den ersten Energieverlust — diesen aber mit größter Genauigkeit — festzustellen. Vorhergehen müssen die den Emissions- und Absorptionsfrequenzen des unerregten

Fig. 6.



Atoms entsprechenden Energieverluste. Wir hatten oben bemerkt, daß bei diesen Elektronenstößen auch die Emission von monochromatischer Strahlung zu erwarten ist, wenn das stoßende Elektron ein Atomelektron auf eine höherquantige Bahn gebracht hat, und dieses unter Abgabe der beim Stoß gewonnenen Energie wieder auf die Grundbahn zurückspringt. Franck und Hertz haben dieses Auftreten von Strahlung durch Elektronenstöße auf Hg-Dampfmoleküle bei 4,9 Volt Verlust festgestellt. Fig. 6 gibt oben ein Spektrum des Hg, unten das von Hg-Dampf bei Erregung mit 4,1 Voltelektronen erregte, welches nur die Linie 2536 enthält (rechts das kontinuierliche Spektrum des als Elektronenquelle dienenden Glühdrahtes). Solche Strahlung — zumal da nach spektroskopischen Erfahrungen die Serien des neutralen Atoms im Ultravioletten liegen — wird z. B. an den Metallelektroden lichtelektrische Elektronen auslösen, also sekundär eine positive Aufladung des Zylinders bei der zweiten Methode hervorrufen, damit eine Bildung von positiven Ionen im Raume zwischen N und Z vortäuschen. Es

Digitized by Google

muß also stets entschieden werden, ob die positive Aufladung des Auffangzylinders durch Abgabe lichtelektrischer Elektronen oder durch Auffangen von positiven Ionen erfolgt ist.

Unterscheidung zwischen Strahlung und Ionisation: Methode von Davis und Goucher. Diese Unterscheidung ist nach einer Idee von Davis und Goucher möglich, wenn man vor die Auffangelektrode Z noch ein zweites Drahtnetz N' legt (s. Fig. 7). Ist diese Hilfselektrode N' mit dem Zylinder Z verbunden, so besteht in der Wirkung kein Unterschied gegen die Anordnung ohne das zweite Netz. Wird aber zwischen Zylinder Z und Netz N' ein schwaches Feld eingeschaltet, derart, daß es die an Z ausgelösten langsamen lichtelektrischen Elektronen wieder zur Elektrode zurückbiegt, also N' negativ, Z positiv, so geschieht folgendes: Wird durch Elektronenstoß eine lichtelektrisch wirksame

Fig. 7.

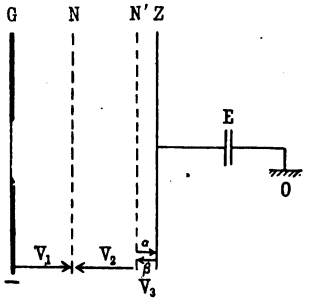
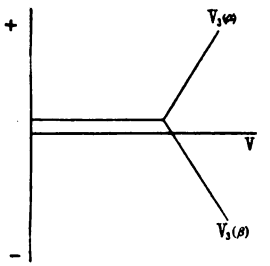


Fig. 8.



Strahlung erzeugt, so werden sowohl an N' als an Z Elektronen ausgelöst bei der $\xrightarrow{\alpha}$-Schaltung des Feldes V_3, also der Zylinder Z positiv aufgeladen, genau so als ob positive Ionen auftreten. Wird aber die Richtung des Feldes V_3 umgekehrt ($\xrightarrow{\beta}$), so werden die langsamen lichtelektrischen Elektronen auf den Zylinder Z zurückgebogen und außerdem die an N ausgelösten Elektronen auf Z gebracht: eine negative Aufladung von Z muß die Folge sein. Wir erhalten also im Falle der Strahlungserregung ohne Ionisation die typische Kurve (Fig. 8).

Tritt aber Ionisation im Raume zwischen G und N auf, so wird Z immer positiv aufgeladen, wie auch die Richtung des gegen V_2 kleinen Feldes V_3 sein mag.

3. Die Werte der Geschwindigkeitsverluste der Elektronen in Gasen und Metalldämpfen und ihre Folgen.

Wir kommen nun zur Besprechung der Ergebnisse der Messungen, welche sich mit dem Energieverlust von Elektronen in Gasen und Metalldämpfen befassen.

Digitized by Google

Quecksilberdampf.

Hier liegen die ausführlichsten Messungen vor. In den ersten Untersuchungen von Franck und Hertz war in Hg-Dampf ein erster Geschwindigkeitsverlust der Elektronen von 4,9 Volt festgestellt worden. Man hatte diese Spannung als die Ionisierungsspannung des Hg-Dampfes bezeichnet. Kurz darauf zeigten Franck und Hertz, daß aber der Hg-Dampf bei der Erregung mit Elektronen einer Voltgeschwindigkeit von 4,9 Volt eine streng monochromatische Strahlung aussendet: die als optische Resonanzlinie ausgezeichnete λ 2536,7 Å.-E. Sie berechneten das Energiequantum dieser Wellenlänge $h\nu$ und fanden aus dem Quantenansatz für die Erregung elektromagnetischer Strahlung der Frequenz ν durch kinetische Energie der Elektronen εV ($h\nu = \varepsilon V$): V zu rund 4,9 Volt. Mit dieser grundlegenden Entdeckung beginnt die Erforschung der Quantenbeziehung bei der Erregung der Spektralserien, in der letzten Endes die Grundlagen des Bohrschen Modells und der Sommerfeldschen Spektralserie liegen.

Die Übereinstimmung war ausgezeichnet, die physikalische Erklärung stieß aber auf große Schwierigkeiten. Daß Ionisation und Emission durch die 4,9 Volt Energie hervorgerufen werden sollte, war nicht möglich, denn die ganze Energie hätte ja nach dem $h\nu$-Ansatz zur Strahlungserregung verbraucht werden müssen, es wäre also für die Ionisation keine Energie mehr zur Verfügung gewesen. Daß die Ionisation der primäre Vorgang sei und die Emission der Strahlung bei der Wiedervereinigung von Elektron und Atomion erfolge, hätte nach unserem zugrunde gelegten Atommodell weiter gefordert, daß diese Emission die kurzwelligste des neutralen Atoms ist. Das widerspricht aber dem spektroskopischen Ergebnis, daß 2586 die langwelligste Linie einer Absorptionsserie des unerregten Hg-Dampfes ist. Auch war aus anderen Messungen zu schließen, daß bei der Erregung der 2536 als Resonanzstrahlung keine Ionisation des Hg-Dampfes auftritt. Dagegen war die umgekehrte Möglichkeit vorhanden, daß nämlich dem 4,9 Voltverlust eine Emission von 2536 entspricht, welche ihrerseits lichtelektrisch die Auffangelektroden positiv auflädt und so eine Entstehung positiver Ionen, also Stoßionisation, vortäuscht.

Die zwei Resonanzpotentiale im Hg-Dampf. Die erste Aufklärung brachten die Versuche von Davis und Goucher, welche mit der zweiten Methode in der durch das Netz N' verbesserten Form arbeiteten. Sie fanden den ersten Energieverlust der Elektronen in Hg-Dampf, entsprechend Franck und Hertz, bei 4,9 Volt. Bei diesem trat aber keine Stoßionisation, sondern nur Strahlung auf. Bei gesteigerter Elektronengeschwindigkeit erfolgte bei 6,7 Volt eine neue plötzliche Steigerung der lichtelektrischen Aufladung, also Erregung neuer Strahlung, wieder

Digitized by Google

ohne eine Stoßionisation. Erst bei 10,38 Volt tritt Stoßionisation ein, ohne Zunahme der Strahlung bei diesem Energieverlust. Diese Spannung ist dann auch von anderer Seite als wahre Ionisierungsspannung des Hg-Dampfes bestätigt worden (10,2 bzw. 10,27 Volt), während 4,9 und 6,7 Volt die zwei Resonanzpotentiale des Hg-Dampfes darstellen, entsprechend — wie wir später sehen werden — den zwei Absorptionsserien des Hg.

Spektraltheoretische Deutung der Ergebnisse. Hiermit war zunächst einmal die quantenmäßige Energieübertragung von dem stoßenden Elektron auf das gestoßene Atom (nämlich auf ein Elektron in demselben nur bei gewissen Geschwindigkeiten des ersteren) ganz außer Frage gestellt. Gleichzeitig war aber auch bewiesen, daß die Energieübertragung nicht nur bei der Erregung der Ionisation, also die Ionisierungsspannung, eine quantenhafte ist, sondern daß auch die einem Atom zur Emission von Strahlung zuzuführende Erregungsenergie in gleicher Weise quantenhaft übertragen wird. Und schließlich war bewiesen, daß die erste durch Elektronenstoß erregte Spektrallinie eine ausgezeichnete Linie im Spektrum ist: die Grundlinie der Haupt-(Absorptions-)Serie. Die Genauigkeit der Messung war mannigfacher Fehlerquellen wegen, welche die scharfen Knicke der Kurven etwas verschleiern, nur auf etwa $\pm$ 0,2 Volt anzusetzen. Aber die stets gleichen Ergebnisse nach allen Methoden, von verschiedenen Beobachtern, zeigen die Sicherheit der experimentellen Grundlagen.

Nach der allgemeinen Quantentheorie wie besonders nach ihrer Anwendung von Bohr auf das Atommodell und den Emissionsvorgang soll nun einer jeden solchen quantenmäßig übertragenen, also absorbierten Energie monochromatische elektromagnetische Strahlung einer ganz bestimmten Frequenz entsprechen, die sich aus $\nu = \frac{\varepsilon V}{h}$ ergibt.

Für h nehmen wir den ungefähren, aus Plancks Strahlungstheorie berechneten Wert $6{,}5 \times 10^{-27}$ erg . sec. Berechnen wir nach dem Quantenansatz nun die Frequenzen, denen die Energieverluste von 4,9 bzw. 6,7 Volt entsprechen, so erhalten wir für 4,9 Volt die Linie 2537 Å.-E., für 6,7 Volt die Linie 1849 Å.-E. und für 10,2 Volt die Wellenlänge 1188 Å.-E. Dieses letztere sollte die kurzwelligste Frequenz des unerregten Hg-Atoms sein, welche bei der Rückkehr des Elektrons aus dem unendlichen, d. h. bei der Wiedervereinigung eines Elektrons mit einem einfach positiv geladenen Restatom (Atomion) emittiert wird. Neben der Stoßionisation müßte also bei Erregung des Hg-Dampfes mit 10,2 Voltstrahlen auch Strahlung, also lichtelektrische Elektronenaufladung wahrgenommen werden. Daß diese bei den Versuchen von Davis und Goucher nicht beobachtet ist, liegt ersichtlich daran, daß

Digitized by Google

das Feld zwischen N und N' bzw. Z viel zu stark war, als daß Wiedervereinigung und damit Strahlung hätte zustande kommen können.

Energieverluste, Emissions- und Absorptionsfrequenzen. Wir haben also zunächst einmal bei Hg drei kritische Elektronengeschwindigkeiten, welchen nach dem Quantenansatz drei Frequenzen entsprechen. Diese sollen nach den anfangs aufgestellten Forderungen aus dem Bohrschen Atommodell ausgezeichnete Emissions- und Absorptionsfrequenzen des neutralen nicht erregten Hg-Atoms sein.

Spektral nachgewiesen ist bei Erregung des Hg-Dampfes mit langsamen Elektronen nur die Emission 2537 durch 4,9 Voltstrahlen durch Franck und Hertz. Der Nachweis der Emission von λ 1849 bei Elektronenstößen von 6,7 Volt ist spektroskopisch noch nicht erbracht. Dagegen ist diese ebenfalls nach J. Stark als Absorptionslinie des nicht erregten Hg-Atoms bekannt. Und auch die aus dem Ionisierungspotential berechnete Grenzfrequenz λ 1188 ist der Größenordnung nach als ultraviolette Grenze des Hg-Spektrums nachgewiesen. Richardson und Bazzoni haben diese indirekt gemessen und finden die kurzwellige Grenze des Hg-Spektrums zwischen 1200 und 1000 Å.-E., innerhalb welchen Gebietes die aus 10,2 Volt berechnete Grenzemission 1188 liegt. Desgleichen ist diese Wellenlänge als Grenze der Absorptionsserie (oder besser Serien) bekannt.

Zink und Cadmium.

Spektroskopisch — wie chemisch — verhalten sich dem Hg-Dampf gleichartig Zink und Cadmium, d. h. der äußere Aufbau dieser Atome muß dem des Hg-Atoms ähnlich sein. Finden wir in Zink- und Cadmiumdampf ebenfalls quantenhafte Energieverluste der Elektronen, und auch bei entsprechenden Voltverlusten der Elektronen, nach dem Quantensatz berechnet, die spektroskopisch entsprechenden Emissionen bzw. Absorptionen des unerregten Atoms, so muß hier das Bestehen einer durch die Quantenbeziehung ausgedrückten allgemeinen Gesetzmäßigkeit erkannt werden. Die Ergebnisse seien mit den schon besprochenen am Hg in einer Tabelle zusammengefaßt. Die Messungen sind nicht mit der gleichen Ausführlichkeit wie am Hg-Dampf ausgeführt. Zu vergleichen ist die aus dem ersten beobachteten Elektronenenergieverlust nach $h\nu = \varepsilon V$ berechnete Wellenlänge $\lambda = \frac{c}{\nu}$ mit der beobachteten Linienemission, und die auf gleiche Weise aus dem größten gemessenen und als Ionisierungsspannung eindeutig bestimmten Geschwindigkeitsverlust berechnete Wellenlänge mit der spektroskopisch bekannten Seriengrenze der Absorptionsserie. Die erste Spalte der Tabelle gibt die gemessenen Energieverluste der stoßenden Elektronen, die zweite Spalte die aus

Digitized by Google

$\varepsilon V = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ berechnete Wellenlänge λ, deren Erregung das Äquivalent für die verlorene kinetische Elektronenenergie darstellt. In der dritten Spalte ist vermerkt, welche monochromatische Emission bei Elektronenstößen mit der in der ersten Spalte stehenden Voltgeschwindigkeit beobachtet ist. Die vierte Spalte enthält die spektroskopische Charakterisierung der Spektrallinie, und die genaue Wellenlänge (da die unter 2. stehenden Wellenlängen wegen des Messungsfehlers in V nur angenähert sind); die fünfte Reihe enthält den aus der spektroskopisch zahlenmäßig genau bekannten Wellenlänge (Spalte 4) berechneten Voltverlust, die Differenz des gemessenen von dem berechneten Voltverlust gibt Spalte 6 und schließlich 7 die Angabe, ob Ionisation beobachtet wurde.

	1	2.*)	3.	4.		5.**)	6.	7.
	Energieverlust in Volt V beob.	λ ber. aus $\varepsilon V = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ (Å.-E.)	Emission λ' beob. bei V-Stößen	Serie und Wellenlänge		$\overline{V}$ ber. aus Δ	$V - \overline{V}$ (Volt)	Ionisation
				spektroskopisch	Δ			
Hg	4,90	2520	2537,0	$1{,}5\,S - m\,p_2$	2537,0	4,86	+ 0,04	0
	6,73	1835	—	$1{,}5\,S - m\,P$	1849,6	6,67	+ 0,06	0
	10,38	1191	—	Grenze $1{,}5\,S$	1187,9	10,40	— 0,02	+
Zn	4,1	3010	3076	$1{,}5\,S - m\,p_2$	3076	4,02	+ 0,08	0
	(~ 6)†)	—	2139	$1{,}5\,S - m\,P$	2139	5,72	—	0
	9,3	1329	—	Grenze $1{,}5\,S$	1319,9	9,35	— 0,05	+
Cd	3,88	3180	3260,17	$1{,}5\,S - m\,p_2$	3260,17	3,79	+ 0,09	0
	(~ 6)†)	—	2288,79	$1{,}5\,S - m\,P$	2288,79	5,39	—	0
	8,92	1385	—	Grenze $1{,}5\,S$	1378,69	8,96	— 0,04	+

Andere Metalldämpfe. Sehr viele andere Elemente in Dampfform sind bereits auf ihr Verhalten gegenüber Stößen von Elektronen untersucht worden; durchweg hat sich das gleiche Resultat ergeben: quantenmäßige Abgabe der kinetischen Energie der Elektronen an die Atomelektronen, Strahlungsanregung beim ersten Verlust und Ionisation beim letzten.

*) Berechnung: $\lambda^{\circ}_{\text{Å.-E.}} = \frac{300 \times h \times c}{\varepsilon_{\text{stat.}} \times V_{\text{Volt}}}$, $h = 6{,}53 \times 10^{-27}$, $c = 3 \times 10^{10}$, $\varepsilon = 4{,}77 \times 10^{-10}$, $\lambda = 12320 \times \frac{1}{V_{\text{Volt}}}$ Å.-E.

**) Berechnung: $V = 12320 \times \frac{1}{\lambda^{\circ}_{\text{Å.-E.}}}$ Volt.

†) Emission von Mc Lennan bei Elektronenstößen von 6 Volt beobachtet. Energieverlust selbst ist nicht direkt gemessen. Bei 4 Volt trat nur $1{,}5\,S - m\,p_2$ in Emission auf (Mc Lennan).

Digitized by Google

Eine Zusammenstellung ist in dem Abschnitt über die Bestimmung der Planckschen Konstanten h aus den sämtlichen Anregungs- und Ionisationspotentialen gegeben (s. S. 24).

Die Edelgase. Helium. Einatomig gleich den Metalldämpfen sind die Edelgase, Elemente ohne Elektronenaffinität. Eingehend untersucht sind Helium und Argon. Da über die bei Helium vorliegenden komplexen Verhältnisse — Helium hat bekanntlich zwei Seriensysteme, „Helium" und „Parhelium", welche miteinander keine Kombinationen bilden — im folgenden Kapitel in anderem Zusammenhang noch näher zu sprechen sein wird, sind hier nur die Ergebnisse zusammengestellt. Als Strahlungsanregungspotential wurden 21,25 Volt, als Ionisationspotential 25,3 Volt gefunden (46, 47, 69, 70). Der erste, nur unter bestimmten Verhältnissen zu beobachtende Energieverlust von 20,5 Volt führt zu einer metastabilen energiereicheren Form, auf der sich das „Helium"spektrum aufbaut, während das erst genannte Potential von 21,25 das Resonanzpotential des normalen Heliums ist und gleichzeitig zur Grundstufe des Spektrums des Parheliums führt. Franck und Knipping (46) bestimmten auch die Arbeit, welche zur Fortnahme der beiden Elektronen des Heliums geleistet werden muß: sie fanden die Bildung dieser Ionisierungsstufe bei 79,5 Volt.

Über die besondere Bedeutung, welche die Bestimmung der kritischen Konstanten des Heliums für die Prüfung der Atomtheorie hat, wird S. 39 näheres zu sagen sein.

Argon. In Argon (66, 72) wurde Strahlungsanregung bei 11,5 bis 12,0 Volt, Ionisation bei 15,1 bzw. 17,0 gefunden. Der niedere Wert (72) entspricht der ultravioletten („Lyman"-) Grenze von etwa 800 Å.-E.

Die zweiatomigen Gase. Die Untersuchung der Ionisierungsspannungen der zweiatomigen Gase Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und der Halogene bereitet zweierlei Schwierigkeiten: einmal ist man in der Wahl der Methode dadurch beschränkt, daß die Zusammenstöße der Elektronen mit ihnen nicht elastisch sind wie mit den — einatomigen — Edelgasen und Metalldämpfen, sondern mit wachsender Elektronenaffinität des Gases schon unterhalb der kritischen Geschwindigkeit immer größere Verluste eintreten; zweitens ist eine eindeutige Zuordnung der gefundenen kritischen Energieverluste, bei denen das stoßende Elektron seine gesamte Energie verliert, zu den möglichen Folgen erschwert, weil neben Strahlungsanregung Ionisation des Moleküls, Dissoziation in zwei neutrale Atome, Spaltung in ein neutrales Atom und ein Ion und schließlich Spaltung in zwei Atomionen zu erwarten ist. Von den vorliegenden Messungen dürften nur die letzten von Franck, Knipping und Thea Krüger (45) an Wasserstoff endgültig sein.

Ältere Untersuchungen von Lenard und Mitarbeitern, welche in Verbindung mit theoretischen Arbeiten von J. Stark den Anstoß zur ganzen Frage gaben, sowie auch die älteren Messungen von Franck und Hertz sind nicht mehr

Digitized by Google

berücksichtigt, weil die wichtige Unterscheidung, ob Ionisation oder Strahlung durch Elektronenstoß erzeugt wird, damals unbekannt war. In fast keiner der neueren Arbeiten wird bei der Deutung gemessener kritischer Geschwindigkeitsverluste von Elektronen in zweiatomigen Gasen die Dissoziation berücksichtigt. Manche Autoren nehmen sogar an, daß durch den als Elektronenquelle dienenden Glühdraht schon genügend viel Moleküle dissoziiert sind, so daß die gemessenen Geschwindigkeitsverluste nur dem Atom zuzuschreiben seien.

Dissoziation durch Elektronenstoß. Die Möglichkeit, daß durch Elektronenstöße primär eine einfache Dissoziation in zwei neutrale Atome eintritt, scheint auszuschließen zu sein. Zwar erwähnen Mohler und Foote, daß in ihren Messungen an H_2 bei Elektronengeschwindigkeiten von 2,5 bis 3,5 Volt möglicherweise eine Andeutung eines Energieverlustes zu finden sei; doch ist in keiner anderen der zahlreichen Untersuchungen hiervon etwas beobachtet, auch nicht von Franck, welcher gerade nach diesem Verlust besonders suchte, da aus der Dissoziationswärme des Wasserstoffmoleküls sich eine Trennungsarbeit von etwa 3,5 Volt berechnet. So folgert Franck sogar, daß Dissoziation durch Elektronenstoß nur durch Zuführung von Energie an die Elektronen im Molekül bzw. Atom herbeigeführt werden kann, ein theoretisch beachtenswertes Ergebnis. Für diese Auffassung spricht auch die absolute Durchlässigkeit des Wasserstoffes für die aus $\varepsilon V = h\nu$ ($V = 3{,}5$ Volt) berechneten Frequenzen. Nach aller Erfahrung muß sich ein kritischer Geschwindigkeitsverlust eines stoßenden Elektrons auch durch optische Absorption bemerkbar machen.

Die kritischen Geschwindigkeiten in Wasserstoff. Berechnung der Dissoziationsarbeit. Eine willkommene Hilfe zur Deutung der experimentell ermittelten kritischen Geschwindigkeiten von Elektronen in Wasserstoff bietet das Spektrum. Aus den Frequenzen der Hauptserie — vor allem der ersten Linie und der Grenze — sind nach der nunmehr als gültig anzunehmenden $h\nu$-Beziehung Resonanzpotential und Ionisierungspotential des Atoms zu berechnen; beide vergrößert um die Dissoziationsarbeit müssen also zwei beobachtete Geschwindigkeitsverluste von Elektronen beim Stoß auf Wasserstoffmoleküle H_2 sein. Die Hauptserie des Wasserstoffs, nach ihrem Entdecker Lymanserie genannt, welche nach Bohrs Theorie und Starks Experimenten dem H-Atom zugeschrieben werden muß, ist bekannt; aus ihr folgt:

für die erste Linie: 10,1 Volt Anregungspotential + Dissoziationsarbeit Q,
für die Grenze: 13,5 Volt Ionisationspotential + Q.

Im ersten Fall ist nur Strahlung, im zweiten nur Ionisation zu erwarten. Beobachtet ist Strahlung ohne Ionisation bei $(13{,}6 \pm 0{,}7)$ Volt, Ionisation ohne Strahlung bei $(17{,}1 \pm 0{,}25)$ Volt. Hieraus folgt für $Q = 13{,}6 - 10{,}1 = 3{,}5$ bzw. $17{,}1 - 13{,}5 = 3{,}6$ Volt. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit direkten Messungen der Dissoziations-

Digitized by Google

wärme von Langmuir zu 84 000 cal. Weiterhin beobachteten Franck und Mitarbeiter (45) eine schwache Ionisationsstufe bei $(11{,}5 \pm 0{,}7)$ Volt, sowie eine starke Ionisation bei $(30{,}4 \pm 0{,}5)$ Volt. Letztere, als höchste beobachtete Ionisierungsstufe muß der Trennung des Moleküls in zwei positive Ionen und zwei Elektronen entsprechen, also unter Zugrundelegung des aus der Seriengrenze berechneten Wertes für die Ionisierungsarbeit des Atoms gleich sein $2 \times 13{,}5 + Q$, woraus sich wieder Q zu $30{,}4 - 27 = 3{,}4$ Volt berechnet. Die erste Stufe bei 11,5 Volt deutet auf die Bildung von H_{2+} hin, also auf die einfache Ionisationsstufe des Moleküls, deren stabile Existenz auch J. Stark aus spektraltheoretischen Gründen angenommen hat. Bezeichnen wir das beim Resonanzpotential von 13,6 Volt gebildete zweiquantige Atom mit H″, so ergibt sich:

$$H_2 \xrightarrow{11{,}5\ \text{Volt}} H_{2+} + \varepsilon\ \text{(Elektron)}$$
$$H_2 \xrightarrow{13{,}6\ \text{Volt}} H + H''$$
$$H_2 \xrightarrow{17{,}1\ \text{Volt}} H + H_+ + \varepsilon$$
$$H_2 \xrightarrow{30{,}4\ \text{Volt}} 2\,H_+ + 2\,\varepsilon.$$

Nicht gemessen, wenn auch angedeutet beobachtet, wurden die weiteren Möglichkeiten:

$$H_2 \longrightarrow 2\,H''$$
$$H_2 \longrightarrow H'' + H_+ + \varepsilon.$$

Aus anderen Messungen ist zu erwähnen, daß die starke Strahlungsanregung bei 13,6 Volt bestätigt wurde (24), daß bei ∼ 11 Volt (11,5 nach Franck, Knipping und Krüger) außer Ionisation von Davis und Goucher (24) schwache Strahlung beobachtet wurde, schließlich, daß die sowohl von Bishop (7) wie Davis und Goucher (24) gemessene Ionisationsstufe bei 15,8 Volt, die bei Franck gänzlich fehlt, noch nicht aufgeklärt ist.

Die Messungen an Stickstoff und Sauerstoff stellen wir kurz zusammen, da die Deutung noch nicht einwandfrei ist.

Stickstoff. Beobachtet sind die Anregungspotentiale von Strahlung (in Volt): **6,29** (?, Bandenkopf 1870,9 Å.-E. ber. 6,6 Volt); **7,3**, 7,5 (25) (? Dublett 1742,7, 1745,3 ber. 7,08, 7,09 Volt); **8,18** (96), **8,25** (96), **8,29** (115) (Dublett 1492,8, 1494,8 ber. 8,26, 8,27 Volt), **9,0** (? 1300 Å.-E., womit die Fluoreszenzbande 3064 angeregt werden kann) (25) und als Ionisierungspotential **16,9** (in Übereinstimmung mit der Spektrumgrenze 730 Å.-E.), von anderen eine weitere Ionisation bei **18,5** Volt (25). Auf die Zweiatomigkeit ist nur von Smith (115) Rücksicht genommen, welcher den ersten — 6,29 — Verlust mit ihr in Zusammenhang zu bringen versucht, ohne zu einem wahrscheinlichen Resultat zu kommen.

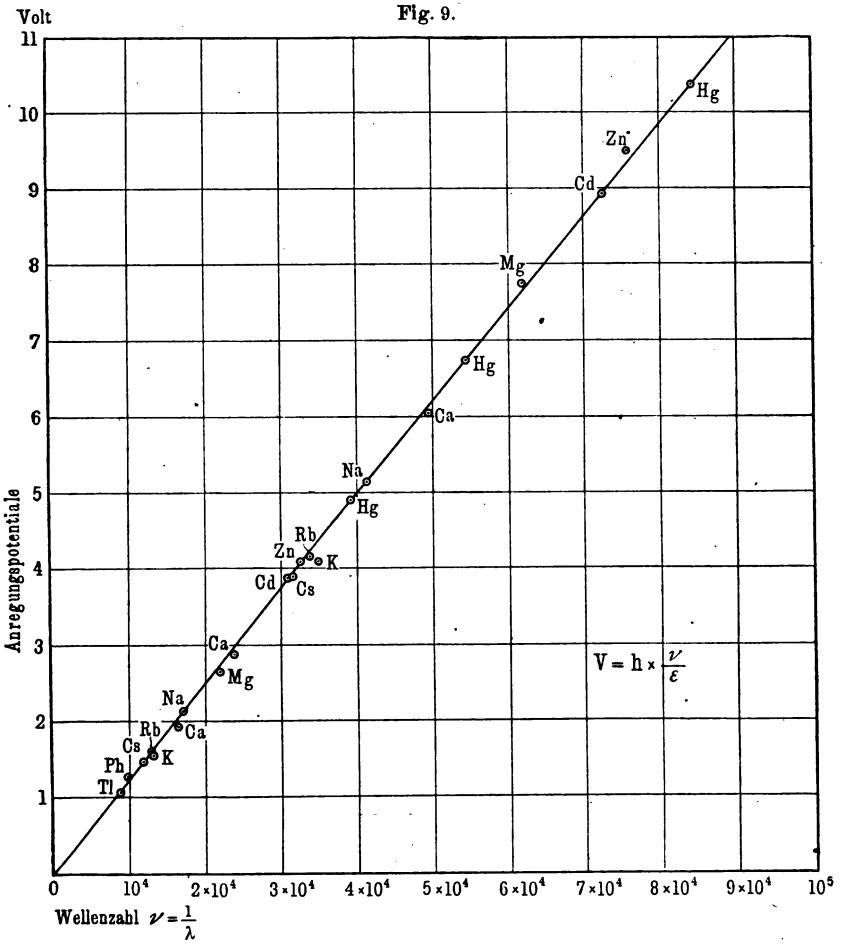
Sauerstoff. Strahlungsanregung wurde beobachtet bei **7,9** Volt (7,91, 7,87) (96), woraus sich eine Grundwellenlänge von 1570 Å.-E. berechnet, und Ionisation bei **15,4**, **15,5** Volt (96), die der Grenze von 800 Å.-E. dieser unbekannten Serie entsprechen soll.

Digitized by Google

4. *h*-Bestimmung aus Anregungs- und Ionisationspotentialen.

Für viele andere Elemente sind die Resonanz- und Ionisierungspotentiale gemessen und in Zusammenhang mit den Hauptserien der normalen Atome gebracht worden; die vorliegenden Ergebnisse stellen wir zusammen. Wo mehrere Messungen vorliegen, sind diese gemittelt, wenn

Fig. 9.



sie alle mit gleicher Sorgfalt ausgeführt scheinen. Auf Untersuchungen untergeordneter Bedeutung weisen die eingeklammerten Literaturnachweise hin. Die Zusammenstellung ist nach den vertikalen Reihen des periodischen Systems der Elemente geordnet. Spektralanalytische Angaben über Anregungsbedingungen der Serienlinien im Vakuumrohr

Digitized by Google

Stellung im period. System der Elemente	Literaturnachweis	Element	Potentiale in Volt S Strahlung J Ionisation	λ Å.-E.	Serienterme	Wellenzahl $\nu = \frac{1}{\lambda}$	$10^{27} h = 0{,}53\, V_{\text{Volt}} \lambda_{\text{cm}}$
I.	49, 123, 124, (133)	Natrium	2,12 S	5889,97 / 5895,94	1,5 S-2 P	16 978	6,63
			5,13 J	2912,63	1,5 S	41 445	6,57
	(57), 124	Kalium	1,55 S	7664,91 / 7699,18	1,5 S-2 P	13 013	6,32
			4 1 J	2856,69	1,5 S	35 006	6,22
	51	Rubidium	1,6 S	7800,3	1,5 S-2 P	12 820	6,61
			4,16 J	2968,40	1,5 S	33 688	6,54
	51, 52	Cäsium	1,48 S	8521	1,5 S-2 P	11 736	6,69
			3,88 J	3184,28	1,5 S	31 404	6,58
II.	50, 86, 130	Magnesium	2,65 S	4571,4	1,5 S-2 p_2	21 875	6,43
			$\sim$ 5 (?) S	2852,2 (?)	1,5 S-$m P$	—	—
			7,75 J	1621,7	1,5 S	61 664	6,67
	97	Calcium	1,90 S	6122,46	1,5 S-2 p_2	16 333	6,54
			2,85 S	4226,90	1,5 S-2 P	23 658	6,38
			6,01 J	2027	1,5 S	49 334	6,45
	(82), 124	Zink	4,1 S	3075,99	1,5 S-2 p_2	32 509	6,70
			$\sim$ 6 S	2139	1,5 S-2 P	—	—
			9,5 J	1319,95	1,5 S	75 757	6,66
	(82), 124	Cadmium	3,88 S	3260,17	1,5 S-2 p_2	30 673	6,71
			$\sim$ 6 S	2288,79	1,5 S-2 P	—	—
			8,92 J	1378,69	1,5 S	72 533	6,53
	7, 24, 35, 36, 42, 48, (54), 58, 74, (100), (102), (103), (107), 108	Quecksilber	4,90 S	2536,7	1,5 S-2 p_2	39 421	6,60
			6,73 S	1849	1,5 S-2 P	54 065	6,60
			10,35 J	1187,99	1,5 S	84 171	6,53
III.	50	Thallium	1,07 S	11 513 (13 014)	1,5 S-2 p_2	8 686	6,53
			7,3 J	(1700?)	—	—	—
IV.	97	Blei	1,26 S	10 291	—	9 717	6,87
			7,93 J	—	—	—	—
V.	98	Phosphor	5,80 S	(2130?)	—	—	—
			$\sim$ 13,3 J	—	—	—	—
	51	Arsen	4,7 S	(2630?)	—	—	—
			$\sim$ 11,5 J	—	—	—	—
VI.	98	Schwefel	4,78 S	(2500?)	—	—	—
			$\sim$ 12,2 J	—	—	—	—

Mittelwert $h = 6{,}56_0 \times 10^{-27}$

Digitized by Google

und Bunsenflamme, sowie über Absorption der aus den Anregungspotentialen berechneten Linien bzw. Serien finden sich in den Arbeiten von Mac Lenan und Mitarbeitern, die aber auch mancherlei nicht haltbare Beziehungen, z. B. über Flammenemission und Flammenleitung, enthalten, welche durch die grundlegenden Arbeiten von Ph. Lenard u. a. schon geklärt waren.

Ermittelung von h aus den Messungen. Nachdem wir an einigen sehr typischen Beispielen, besonders am Quecksilber, gesehen haben, daß der quantenmäßigen Erregung von elektromagnetischer Energie in Form monochromatischer Strahlung durch Elektronenstoß das $h\nu$-Gesetz zugrunde liegt, können wir nunmehr die Gesamtheit der vorliegenden Messungen der Strahlungsanregungs- und Ionisierungspotentiale solcher Elemente, deren Spektra serientheoretisch geklärt sind, zu einer Bestimmung der Planckschen Konstanten h verwenden, gemäß $h = \frac{\varepsilon V}{\nu}$, wo also V das Anregungspotential der monochromatischen Frequenz ν ist bzw. das Ionisierungspotential und ν die Grenzfrequenz des Spektrums. Zahlenmäßig ergibt sich

$$h = \frac{\varepsilon \text{ stat}}{c \times 300} \times V_{\text{Volt}} \times \lambda_{\text{cm}} = 0{,}53 \times 10^{-22} \times \text{Volt} \times \lambda_{\text{cm}}.$$

Ergebnis. Die h-Werte schwanken nur um wenige Prozente, ihr Mittelwert ist $6{,}56 \times 10^{-27}$ erg. sec. Stellt er sich auch nicht als Ergebnis einer Präzisionsmessung dar, so werden wir doch sehen, daß die Übereinstimmung mit den besten direkten h-Bestimmungen vorzüglich ist. Bezüglich der Abhängigkeit des h-Wertes von anderen Konstanten ist darauf hinzuweisen, daß nur der Wert des elektrischen Elementenquantums in erster Potenz eingeht, der nach Millikan zu $\varepsilon = 4{,}77_4 \times 10^{-10}$ stat. Einh. angesetzt ist.

III.

Die quantenmäßige Anregung von Spektralserien und Bohrs Atommodell.

Literaturverzeichnis auf S. 44.

1. Die Anregungspotentiale des Quecksilbers und der Aufbau seines Spektrums.

Wir haben gesehen, daß die Zusammenstöße bewegter Elektronen mit neutralen Gas- oder Dampfatomen elastisch oder nahezu elastisch sind, solange die Energie der ersteren unter einer gewissen Schwelle liegt. Bei Erreichung dieser Grenze erfolgt ein unelastischer Zusammenstoß

Digitized by Google

mit dem Erfolg, daß das gestoßene Atom die gesamte Energie aufnimmt und als Strahlung einer Frequenz ν, welche sich aus dem Geschwindigkeitsverlust V_R der Elektronen nach $h\nu = \varepsilon V_R$ berechnet, wieder abgibt. Außer diesem „Resonanzpotential V_R" fanden wir eine weitere kritische Geschwindigkeit der Elektronen, bei welcher gleichfalls unelastischer Zusammenstoß statthat: die Energie, welche gerade hinreicht, das gestoßene Atom zu ionisieren: das Ionisierungspotential V_J. Dem Resonanzpotential entspricht die Emission der Grundlinie der Hauptserie (Absorptionsserie) des unerregten Atoms, dem Ionisierungspotential die ultraviolette Grenzfrequenz dieser Hauptserie, welche zugleich die kürzeste Emissionslinie des Atoms ist.

Qualitative Versuche. Ältere qualitative Versuche hatten schon gezeigt, daß zur Erregung anderer Serienlinien im allgemeinen gewisse kritische Elektronengeschwindigkeiten — wachsend mit abnehmender Wellenlänge — überschritten werden müssen, ohne daß die reine Quantenbeziehung zutage trat (55, 65, 104). Die Methode von Davis und Goucher (24) (s. S. 15) gab nun ein Mittel, die Erregungsgrenzen der auf die langwellige Grenzlinie, die Resonanzlinie, folgenden ultravioletten Serienlinien des unerregten Atoms nach der Franck-Hertzschen Methode zu bestimmen, Linien, deren Auftreten spektroskopisch äußerst schwierig zu verfolgen ist, da sie in einem so kurzwelligen Gebiet liegen, daß Quarz, zum Teil auch schon Luft absorbieren: Die ultraviolette Emission erregt an den Elektroden des Untersuchungsgefäßes lichtelektrische Elektronen, deren Folge eine positive Aufladung derselben ist, welche sich, wie oben angegeben, von der positiven Aufladung bei Eintritt von Ionisation infolge abgelagerter positiver Ionen eindeutig unterscheiden läßt.

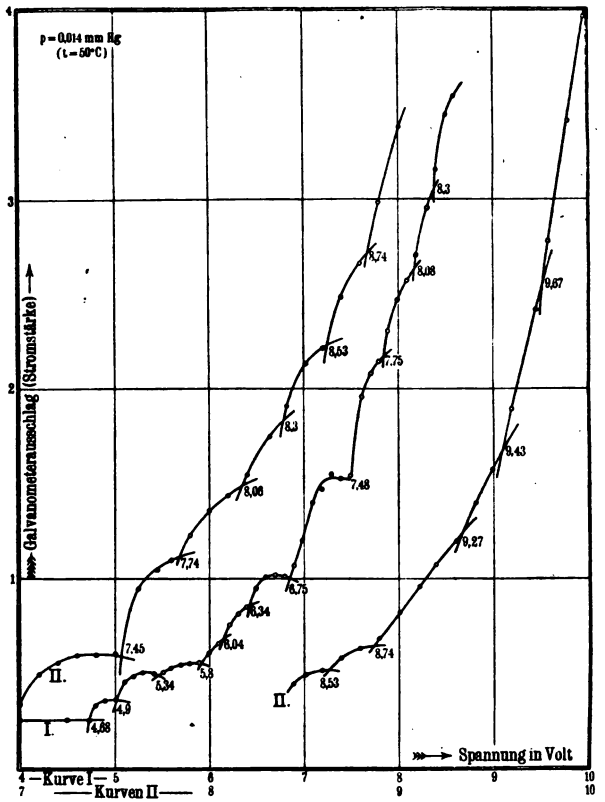
Ultraviolettspektroskopie durch Bestimmung der Anregungspotentiale. Wir kommen so zu einer neuen Methode der Ultraviolettspektroskopie, welche — in Anbetracht der Unsicherheit der Bestimmung der Elektronengeschwindigkeit — zwar nicht sehr genaue Wellenlängenmessungen gibt, jedoch bezüglich der Anregungsbedingungen von Spektrallinien äußerst wichtige Ergebnisse bringen wird. Solche an Quecksilber [Franck und Einsporn (36)] und Helium [Franck und Knipping (47)] ausgeführte Messungen bestehen also darin, Elektronen wachsender Geschwindigkeit in das Gas bzw. den Dampf zu schießen und neu auftretende Linienemissionen durch sprungweise Erhöhung der lichtelektrischen Aufladung einer Elektrode festzustellen. Gilt die Quantenbeziehung auch für die Erregung der anderen Serienlinien, indem die abgegebene Elektronenenergie εV die Emission einer Frequenz $\nu = \frac{\varepsilon V}{h}$ erregt, so müssen die spektroskopisch und serientheoretisch bekannten

Digitized by Google

Glieder der Hauptserie ν_1, ν_2 ... ν_∞ den gemessenen Erregungsspannungen V_1, V_2 ... V_J entsprechen.

Quecksilber. Der Versuch gab zunächst das erwartete Bild, das für Hg in der Fig. 10 zum Ausdruck kommt: sprungweise Zunahme der Strahlung, d. h. Auftreten neuer Frequenzen bei ganz bestimmten Beschleunigungspotentialen.

Fig. 10.



Die Seriensysteme des Hg-Spektrums. Bevor wir die theoretische Deutung dieser Ergebnisse versuchen, müssen wir einige spektroskopische Daten des Quecksilbers rekapitulieren.

Das Hg-Spektrum ist äußerst kompliziert; wir halten uns an seine Entwicklung in Serien durch Paschen. Danach hat das Quecksilber ein Einfachliniensystem und ein Tripletliniensystem, welche miteinander auch Kombinationsserien bilden. Die Hauptserie des unerregten Quecksilberatoms im ersteren ist $1{,}5\,S—m\,P$ mit dem ersten Glied ($m = 2$) 1849,6 Å.-E. und der Seriengrenze $1{,}5\,S = 1188$.

Digitized by Google

Das ist also die Serie, welche beim Rücksprung des Elektrons von den Bahnen $2P$, $3P \ldots \infty$ auf die Grundbahn, d. h. die Bahn des Elektrons im unerregten Zustand des Atoms, emittiert wird, die Serie, welche als Absorptionsserie des kalten Hg-Dampfes beobachtet wurde (Stark).

Auf der gleichen Grundbahn baut sich die Triplethauptserie auf, $1{,}5\,S—m\,p_i$ ($i = 1, 2, 3$), von der aber nur die mittlere Serie $1{,}5\,S—m\,p_2$ in Emission und Absorption beobachtet ist, mit der bekannten Resonanzlinie 2536,7 als erstes (langwelligstes) Glied. Sie ist ebenfalls als Absorptionsserie des kalten, nicht angeregten Hg-Dampfes bekannt. Die beiden anderen Linien des Triplets, $1{,}5\,S—m\,p_1$ bzw. $m\,p_3$ sind zwar berechenbar, aber nicht bekannt: das Elektron kann weder durch Strahlungsabsorption auf die Bahnen $2\,p_1$ oder $2\,p_3$ gehoben werden, noch kommt der Rücksprung von diesen auf die Grundbahn $1{,}5\,S$ vor. Auf den Bahnen $2\,p_1$, $2\,p_2$, $2\,p_3$ bauen sich weitere Serien auf, welche also nicht mehr dem unerregten Atom, sondern einem bestimmten Anregungszustand angehören, d. h. durch Rücksprünge von Elektronen auf diese Bahnen $2\,p_i$ zustande kommen. Von ihnen sei in Hinsicht auf eine spätere Diskussion (s. S. 32) die Serie $2\,p_2—m\,d'$ ($m = 3, 4 \ldots$) hervorgehoben, in Å.-E. λ 3125, 2652, 2482 ..., Grenze 2234.

Auch auf der Grundbahn $1{,}5\,S$ bauen sich noch andere Serien auf, so $1{,}5\,S—m\,s$ ($m = 1{,}5,\ 2{,}5 \ldots$), $1{,}5\,S—m\,d^i$ ($m = 3, 4 \ldots$). Über ihr Erscheinen in Absorption liegen noch keine Beobachtungen vor, weil ihrer Untersuchung bei der Kurzwelligkeit der Linien erhebliche Schwierigkeiten entgegenstehen. In Absorption des kalten Dampfes sind weiter beobachtet eine Liniengruppe zwischen 2313 und 2338 und eine Gruppe bei 2140.

Die quantenmäßige Anregung der höheren Glieder der Hauptserien. Wir kehren zur Fig. 10 zurück.

Von der Hauptserie des Einfachliniensystems, $1{,}5\,S—m\,P$, finden wir die Glieder

	$1{,}5\,S—2\,P$	$1{,}5\,S—3\,P$	$1{,}5\,S—4\,P$	$1{,}5\,S$
λ spektroskopisch . .	1849,6	1402,7	2268,9	1187,8
V ber. $= \frac{h \cdot c}{\lambda \varepsilon}$	6,67	8,79	9,73	10,39
V beob.	6,73	8,86	9,79	10,38
Differenz	+ 0,06	+ 0,07	+ 0,06	— 0,01

Die zweite Horizontalreihe ist mit dem zurzeit wahrscheinlichen h-Wert (s. S. 136) berechnet. Graphisch — nach Sommerfeld — sind diese „Elektronensprünge“ in Fig. 11 dargestellt, indem die Quantenbahnen als parallele horizontale Linien gezeichnet sind.

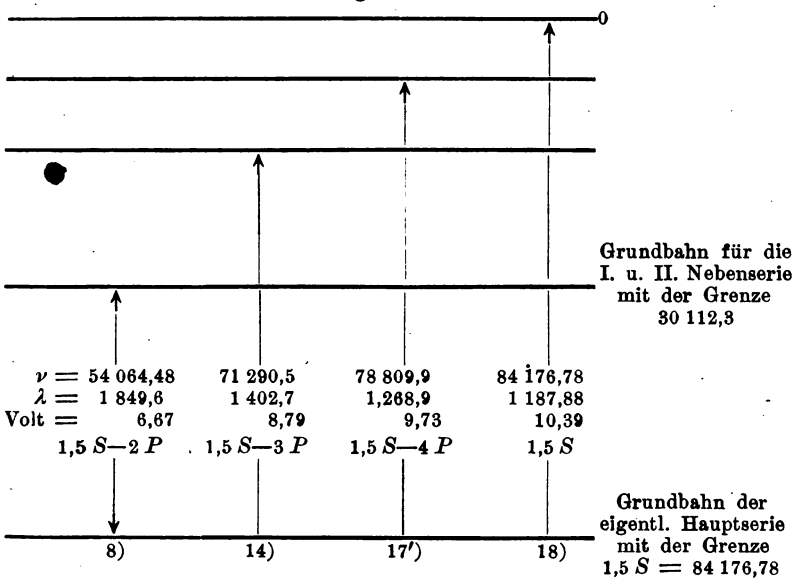
Das mittlere Glied der Triplethauptserie ist die schon erwähnte Linie 2536,7, die als Absorptionslinie und als Resonanzlinie bekannt ist, und zu deren Emissionserregung eine Elektronenenergie von 4,9 Volt

Digitized by Google

— theoretisch 4,86 — als erforderlich direkt gemessen wurde. Insgesamt sind beobachtet die Anregungspotentiale der Glieder dieser Serie:

	$1,5\,S—2\,p_2$	$1,5\,S—3\,p_2$	$1,5\,S—4\,p_2$	$1,5\,S$
λ spektroskopisch . .	2536,6	1435,61	1307,83	1187,88
V ber. $= \frac{h\,c}{\varepsilon\,\lambda}$	4,86	8,58	9,44	10,39
V beob.	4,90	8,64	9,60*)	10,38
Differenz	— 0,04	+ 0,06	[+0,14*)]	— 0,01

Fig. 11.



Durchbrechung des Auswahlprinzips. Die Sprünge 4,68 Volt und 5,47 Volt (Fig. 10 und Tabelle S. 32) entsprechen sehr genau den berechneten Linien $1,5\,S—2\,p_3 = 2656,5$ Å.-E. (theoretisch 4,66 Volt, Differenz + 0,02) und $1,5\,S—2\,p_1 = 2270,6$ Å.-E. (theoretisch 5,43 Volt, Differenz + 0,04). Diese Elektronensprünge, welche optisch weder in Emission noch in Absorption bekannt sind, werden also ermöglicht, wenn das Gesetz, welches ihr Auftreten verbietet, durch die sehr starken Momentanfeldstärken, welche das stoßende Elektron erzeugt, durchbrochen wird**).

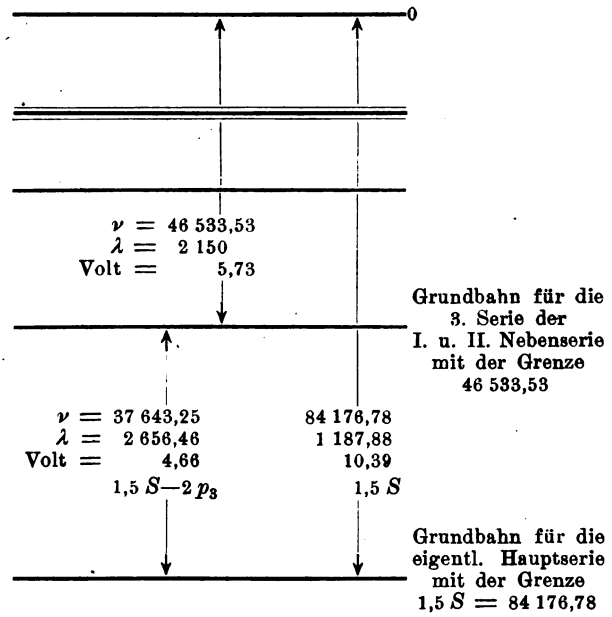
*) 9,6 ist das Mittel mehrerer nach höheren Voltzahlen liegender Sprünge, welche bisher nicht getrennt werden konnten. Daher die größere Differenz!

**) Das Auftreten neuer Linien in elektrischen Feldern ist auch von J. Stark beobachtet.

Digitized by Google

Nehmen wir also mit gutem Grunde an, daß ein Elektron des normalen Atoms durch Elektronenstoß auf die Bahnen $2p_1$ und $2p_3$ gebracht werden kann, so müssen wir fragen, was dann aus ihm werden wird, da es ja diese Bahn nicht mit einem Rücksprung auf die Grundbahn wieder verlassen kann. Die Antwort scheint in dem beobachteten Energieverlust von 5,76 Volt und der zugehörigen Strahlungserregung zu liegen. Ihm — genau 5,73 Volt — entspricht ein Sprung von der Bahn $2p_3$ ins unendliche, und nach der $h\nu$-Beziehung die Emissionslinie 2150; tatsächlich gibt ja (vgl. Fig. 12) die Energiedifferenz $1{,}5\,S - 2p_3 = 4{,}66$ addiert zu 5,73 die Arbeit, welche das Elektron von der Grund-

Fig. 12.



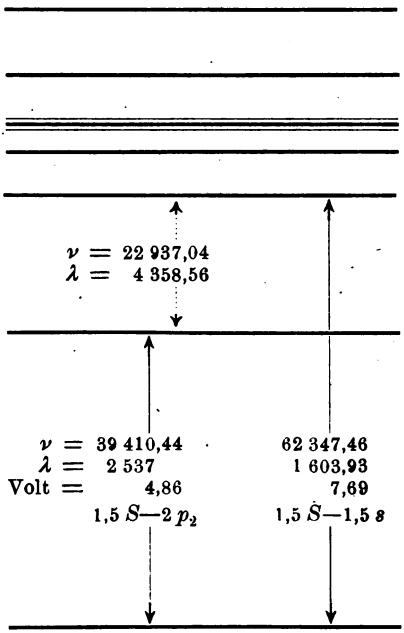
bahn des normalen Atoms ins unendliche bringt, die Ionisierungsspannung = 10,39 Volt. Das durch 4,66 Volt auf $2p_3$ gebrachte Elektron ist also auf dieser Bahn erneut von einem Elektron von 5,73 Volt getroffen und durch Aufnahme dieser Energie vom Atom freigemacht worden. Weder von der Bahn $2p_2$, noch von $2P$ sind aber Sprünge des Elektrons ins unendliche beobachtet worden.

Metastabile Zustände. Während es bei der sehr kleinen Lebensdauer des Bohrschen Zustandes von $\sim 10^{-8}$ sec — also der Beharrungszeit eines Elektrons auf einer angeregten Bahn — sehr wenig wahrscheinlich ist, daß eines der stoßenden Elektronen gerade einen solchen erregten

Digitized by Google

Zustand trifft, dem Atom also weitere Energie zuführt, wächst diese Wahrscheinlichkeit bedeutend, wenn metastabile Zustände gebildet sind. Mit dem Elektron auf der Bahn $2p_3$ scheint also ein „metastabiler" Zustand des Hg-Atoms vorzuliegen, ein Bohrscher Zustand erhöhter Energie, in welchem das Atom längere Zeit verharrt, als es sonst der Fall ist. Da sich auf den Bahnen $2p_1$ und $2p_3$ weitere Serien aufbauen, so ist weiterhin die Möglichkeit gegeben, daß über die zu ihnen gehörenden Quantensprünge auch eine Ionisation des Hg-Atoms eintreten kann durch Elektronen mit weit niedrigerer Voltgeschwindigkeit als der Ionisierungsarbeit entspricht: Elektronen von 5 bis 6 Volt erregen zunächst den metastabilen Zustand und bringen bei weiterem Stoß das Elektron entweder direkt, wie der beobachtete Sprung 5,73 Volt, oder über andere Quantenzustände ins unendliche, ionisieren das Atom.

Fig. 13.



Niedervoltige Bogen. Hiermit haben wir die Erklärung für die vielfach beschriebene, aber mit dem Ionisationspotential bisher unvereinbare Erscheinung, daß im Hg-Dampf ein Lichtbogen, also Ionisation, zustande kommen kann bei Anregung mit Elektronen von nur etwa 5 Volt Geschwindigkeit (60—63, 82, 95). Ohne metastabile Zustände ist, wie z. B. von Compton (19) auch gerechnet, die Wahrscheinlichkeit, daß ein primär erregter Bohrscher Zustand vor dem Rücksprung des Elektrons auf die Grundbahn erneut einen Elektronenstoß bekommt, so gering, daß diese Möglichkeit allein zur Erklärung des Zustandekommens der niedervoltigen Bogenentladung nicht ausreicht. Es ist auch ersichtlich, daß auch bei Annahme von metastabilen Zuständen Ionisation und Lichtbogen um so eher zustande kommt, je größer die Dichte der erregenden Elektronen ist. Das Auftreten von Bogenentladungen bei noch niedrigeren Voltgeschwindigkeiten als etwa 5 Volt, das Hebb (60—63) beobachtet haben will (3,2 Volt), ist nach allen anderen vorliegenden Versuchen nicht möglich: Hebb berücksichtigt auch nicht die Austrittsgeschwindigkeiten V_0 der Elektronen aus dem

Digitized by Google

Glühdraht, die bei hoher Glühtemperatur von der Größenordnung 2 Volt sein kann, so daß die stoßenden Elektronen in seinen Versuchen nicht $V_1 = 3{,}2$ Volt, sondern ebenfalls $(V_0 + V_1) = \sim 5$ Volt hatten, also genügten, um die metastabile Form zu bilden. Daß aber auch die erneute Anregung zweifellos nicht metastabiler, sondern normaler Bohrscher Zustände durch Elektronenstoß an sich — wenn auch zu selten, um die Bogenentladung zu unterhalten — vorkommt, zeigen Versuche von Hebb (60), welcher bei sehr großer Elektronendichte bei 5 Voltstößen außer der Emission der Linie $1{,}5\,S—2\,p_2$ auch eine schwache Emission der Serie $2\,p_2—m\,d^i$ beobachtet hat, nämlich die Linien 3125, 2652, 2482... Grenze 2234, eine Serie, welche sich also auf der sicher normalen Bohrschen Bahn des Resonanzsprunges $2\,p_2$ aufbaut.

Nr. der Linie	Beobachtete Voltzahl	Wellenlängen	Wellenzahlen	Aus den Wellenlängen berechnete Voltzahlen	Serienterme
1	4,68	2656,5	37 643,25	4,66	$1{,}5\,S—2\,p_3$
2	4,9	2537,0	39 410,44	4,86	$1{,}5\,S—2\,p_2$
3	5,32	2338 / 2313	42 772 / 43 233	5,28 / 5,34	—
4	5,47	2270,6	44 040,75	5,43	$1{,}5\,S—2\,p_3$
5	5,76	2150	46 533,53	5,73	$2\,p_3$
6	6,04	(2043,05)	(48 946,66)	—	—
7	6,30	(1958,82)	(51 052,5)	—	—
8	6,73	1849,6	54 064,48	6,67	$1{,}5\,S—2\,P$
9	7,12	(1733,2)	(57 697,5)	—	—
10	7,46	(1654,2)	(60 452,9)	—	—
11	7,73	1603,93	62 347,46	7,69	$1{,}5\,S—1{,}5\,s$
12	8,35	(1446,67)	(69 124,28)	—	—
13	8,64	1435,61	69 657,8	8,58	$1{,}5\,S—3\,p_2$
14	8,86	1402,7	71 290,7	8,79	$1{,}5\,S—3\,P$
14′	8,86	1400,03	71 393,11	8,81	$1{,}5\,S—3\,d^i$
15	9,37	2656,5 / 2656,5	37 643,25 / 37 643,25	$2 \times 4{,}66 = 9{,}32$	—
16	9,60	1307,83	76 462,52	9,44	$1{,}5\,S—4\,p_2$
16′	9,60	2656,5 / 2537	37 643,25 / 39 410,44	$4{,}66 + 4{,}86 = 9{,}52$	—
17	9,79	2537 / 2537	39 410,44 / 39 410,44	$2 \times 4{,}86 = 9{,}72$	—
17′	9,79	1268,9	78 809,9	9,73	$1{,}5\,S—4\,P$
18	10,38	1187,88	84 176,78	10,39	$1{,}5\,S$

Stufenweiser Rücksprung erregter Elektronen. Rau (104) beobachtete bei Elektronenstößen von nur 8 Volt, also unterhalb der Ionisierungsspannung, die Emission der Linie 4358,56, welche im Serienschema als

Digitized by Google

$2p_2$—1,5 s bezeichnet wird, also sicherlich nicht — schon ihrer großen Wellenlänge wegen — dem unerregten Atom zugehören kann. Der Sprung von 1,5 s auf 1,5 S und die entsprechende Emission 1603,93 ist aber beobachtet bei einem Verlust von 7,73 Volt (theoretisch 7,69 Volt). $2p_2$—1,5 s ist $(1{,}5\,S - 1{,}5\,s) - (1{,}5\,S - 2p_2)$, oder in Frequenzen muß sein (vgl. Fig. 13, S. 31):

$$\nu\,(4358{,}56) = \nu\,(7{,}69\text{ Volt}) - \nu\,(4{,}86\text{ Volt})$$
$$22\,937{,}04 = 62\,347{,}46 - 39\,410{,}44,$$

was quantitativ stimmt. Das heißt aber: das von der Grundbahn (1,5 S) auf die Bahn 1,5 s gebrachte Elektron springt entweder von dieser direkt zurück auf 1,5 S unter Emission von 1603,93, oder es geht in Teilsprüngen zurück, in vorliegendem Fall erst auf $2p_2$ unter Emission von 4359 und dann auf 1,5 S unter Emission von 2537, ein Verhalten des Elektrons, das wir in noch ausgesprochenerer Weise bei Phänomenen der Resonanzstrahlung werden kennen lernen (S. 42).

Zusammenstellung aller Anregungspotentiale des Hg-Dampfes. Soweit die übrigen von Franck und Einsporn beobachteten, in Fig. 10 dargestellten Emissionen spektraltheoretisch bekannt sind, sind sie in der obenstehenden zusammenfassenden Tabelle, der Originalarbeit entnommen, verzeichnet. Es sind sämtlich die Anfangsglieder von Serien, welche sich auf der Bahn 1,5 S des normalen Atoms in unerregtem Zustand aufbauen.

2. Helium und Parhelium in quantentheoretischer Deutung.

Anregungspotentiale der ultravioletten Heliumserie. Auch in Helium gelang es Franck und Knipping, einige im äußersten, spektral noch nicht zugänglichen, Ultraviolett liegende Linien durch ihre Anregungspotentiale nach der gleichen Methode nachzuweisen. Hier bewährt sich die Methode als Ultravioletttspektroskopie, und die Ergebnisse bestätigen schlechthin die quantenmäßige Anregung der Spektrallinien, ohne neue Gesichtspunkte zu ergeben.

Helium- und Parheliumspektrum. Dagegen sind die Versuche in anderer Richtung höchst bemerkenswert. Helium besitzt bekanntlich zwei voll ausgebildete Seriensysteme, das „Heliumspektrum“ und das „Parheliumspektrum“, welche durch keine Kombinationsserie zusammenhängen, also gewissermaßen zwei verschiedenen Heliumarten — daher auch die Trennung in He und PHe von Runge und Paschen — angehören. Wir sind auf Grund der bewiesenen quantenmäßigen Emissionsanregung durch Elektronenstoß in der Lage, aus ihren Spektren gewisse Aussagen über die Träger derselben, d. h. über die Lage der Elektronenbahnen zu machen (48). Daß zunächst die Hauptserie des unerregten Heliums,

Digitized by Google

d. h. die Spektrallinien, welche Sprüngen auf die Grundbahn entsprechen, sehr weit im Ultravioletten liegen muß, folgt aus der schon betonten großen Resonanzspannung V_R und Ionisierungsspannung V_J und stimmt mit der Durchsichtigkeit des unerregten Heliums bis zum äußersten Ultraviolett überein. Für V_R wurde nach zahlreichen Messungen 20,5 Volt, für die Ionisierungsarbeit 25,3 Volt angenommen, die Differenz $V_J - V_R$ ist also 4,8 Volt.

Berechnung der Anregungsspannungen des Heliums und des Parheliums. Andererseits: Die beiden Heliumseriensysteme haben die ultravioletten Grenzen λ 2600 Å.-E. (Helium) und λ 3122 Å.-E. (Parhelium). Beide gehören nicht dem unangeregten Helium an, da sie nicht absorbiert werden, sie können auch nicht beide auf der gleichen Grundbahn des angeregten Atoms aufgebaut sein; sie müssen vielmehr Rücksprüngen auf zwei verschiedene Grundbahnen entsprechen, welche gewissen Anregungszuständen des Heliums angehören, die aus der $h\nu = \varepsilon V$-Beziehung (ν = Grenzfrequenz der Serien) berechenbar sind: Anregungspotential der Grundbahn = Ionisierungsspannung $- \frac{h\nu}{\varepsilon}$. Für 2600 bzw. 3122 ist $\frac{h\nu}{\varepsilon} = 4{,}78$ Volt bzw. 3,98 Volt, also die Anregungsspannungen der Grundbahnen 25,3 — 4,78 = **20,5** bzw. 25,3 — 3,98 = **21,3** Volt.

Die als Resonanzpotential zu 20,5 Volt gemessene Anregungsspannung erzeugt also die Grundbahn der Heliumserie, während die Grundbahn der *P*-Heliumserie bei einem um 0,8 Volt höheren Anregungspotential erst gebildet werden kann.

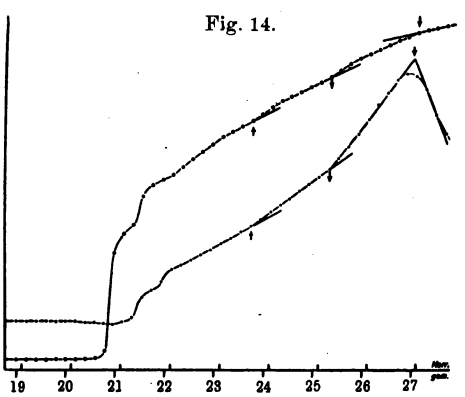


Fig. 14.

Versuche, auch die Bildung dieser Grundbahn durch Elektronenstoß aus dem normalen Heliumatom zu finden, brachten nun ein ganz neues Bild: in reinem Gas trat bei der früher stets allein beobachteten 20,5-Volt-Resonanzgrenze überhaupt keine Strahlung auf, sondern erst bei einer Voltgeschwindigkeit von 21,3 Volt entsprechend der Bildung einer Bahn, welche genau mit der berechneten Grundbahn für die Parheliumserie übereinstimmt; dagegen trat die 20,5-Volt-Anregungsgrenze bei nur minimalen Verunreinigungen wieder auf. Die Messungen sind

Digitized by Google

so, wie bei den Quecksilberversuchen beschrieben, ausgeführt. In Fig. 14 (47) gibt die Punktkurve die Messung in reinem Gas, die Kringelkurve die Strahlungsanregungspotentiale in minimal verunreinigtem Gas wieder: letztere zeigt außer dem 21,3 auch den 20,5-Volt-Sprung.

Komplanares (Helium) und gekreuztes (Parhelium) Helium. Zur Deutung dieser sehr sicheren experimentellen Ergebnisse schließen wir uns einer Theorie von Franck und Reiche (48) an, welche sich auf theoretische Forschungen, vor allem von Landé, stützt. Das normale Heliumatom besteht in einem doppelt positiv geladenen Kern, welcher von zwei Elektronen umlaufen ist, welche gegeneinander stark geneigte Bahnen besitzen („gekreuztes Helium"); in höherquantigen Zuständen gibt es aber auch ein Helium mit komplanaren Elektronenbahnen. Ein Zustand ist das Helium, einer das Parhelium. Daß beide ganz getrennte Seriensysteme haben, ist nun aber die Erfüllung der theoretischen Forderung, daß nach dem Auswahlprinzip (Sommerfeld, Rubinowisc, Bohr, auf das wir hier nicht eingehen können) Elektronensprünge vom gekreuzten in den komplanaren Zustand oder umgekehrt nicht erfolgen dürfen. Wird also durch Elektronenstoß aus dem normalen (einquantigen) gekreuzten Helium das zweiquantige komplanare gebildet, so kann dieses sich nicht direkt in normaler Weise durch Rücksprung des Elektrons in das einquantige gekreuzte Atom unter monochromatischer Strahlung zurückverwandeln. Das zweiquantige komplanare Helium wird also eine metastabile Form des Heliums darstellen, welcher der Typus eines Alkalis zuzuschreiben sein wird. Dann muß das komplanare Helium aber auch Elektronenaffinität haben, und damit eine chemische Aktivität. Jeder Eingriff, welcher die komplanare Form zerstört, wird mit der Rückbildung des normalen gekreuzten Zustandes auch diese Eigenschaften zerstören. Die chemische Aktivität ist es nun, welche das Auftreten von Strahlung bei 20,5-Volt-Elektronen in nicht reinem Helium bewirkt. Nach den neuen Anschauungen treten bei chemischer Bildung sehr starke elektrische Molekularfelder auf, welche das Auswahlprinzip durchbrechen können, d. h. das Feld des Atoms so verändern, daß sonst nicht mögliche Elektronensprünge vor sich gehen können. Das ist eine mögliche Erklärung. Vielleicht können wir uns nach der Kosselschen Theorie den Vorgang so vorstellen, daß das äußere Elektron beim Bestreben, sich mit dem ungesättigten Elektronenring der elektronegativen Reaktionskomponenten zu vereinigen, zu seinem He-Ion zurückfällt unter Emission von ultravioletter Strahlung unbekannter Zusammensetzung. Möglicherweise tritt hierbei dann auch die schwache, von Horton und Bailey sicher nachgewiesene Ionisation auf, welche bei 20,5 Verlusten in nicht ganz reinem Helium neben der Strahlung beobachtet wurde (73). Für die quantentheoretische Frage ist diese Deutung zunächst von nicht allzu großer Bedeutung.

Digitized by Google

Metastabiles Helium und ultrarote Resonanzstrahlung. Dagegen ist es prinzipiell sehr wichtig, die Existenz des metastabilen Zustandes nachzuweisen. Und das scheint mit allen Konsequenzen gelungen. Zunächst konnten Franck und Knipping zeigen, daß die Emission jener ultravioletten Rekombinationsstrahlung bei 20,5 Volt Anregung auch nach Aufhören der Anregungsstöße eine gut meßbare Zeit andauert: unreines Helium zeigt das Nachleuchten, wie es von „aktivem" Stickstoff, d. h. nur bei Anwesenheit von Sauerstoff — schon geringste Mengen genügen — bekannt ist, oder von Stark bei Hg-Banden entdeckt wurde. Viel überzeugender noch ist aber die Tatsache, daß die erste Linie der auf der zweiquantigen komplanaren Bahn sich aufbauenden Serie ($1{,}5\,s$—$m\,p_2$) eine wahre Resonanzlinie ist, welche nur in angeregtem Helium und nur bei absoluter Reinheit desselben auftritt [Paschen (101)] (s. auch S. 43). Absorbiert ein angeregtes Atom die erste Linie der Serie ($1{,}5\,s$—$2\,p_2$) λ 10830 Å.-E., so gibt es für das gehobene Elektron nur eine Möglichkeit der Rückkehr, nämlich auf dem gleichen Wege zur Grundbahn $1{,}5\,s$ unter Emission aller Energie als λ 10830 Å.-E. Die entsprechende Parheliumserienlinie ($1{,}5\,S$—$2\,P$) 20 582 Å.-E. kann aber keine Resonanzlinie sein, denn das auf die Bahn $2\,P$ gehobene Elektron vermag sowohl nach $1{,}5\,S$ als auch auf $0{,}5\,S$, die Grundbahn des unerregten Heliums, zurückzuspringen. Nur ein Teil der absorbierten Energie wird als 20 582 Å.-E., der andere als λ 569 Å.-E., berechnet aus 21,3 Volt, wieder emittiert. Auch dieses ist von Paschen bewiesen.

Das Atommodell des normalen Heliums. Die Tatsache, daß die Linie 10 830 eine echte Resonanzlinie ist, führt zwingend zu dem Schluß, daß der komplanare Zustand einquantig nicht vorkommt, daß „Helium" also nicht eine Mischung zweier Atome ist. Die Tatsache, daß Kombinationslinien zwischen den beiden Heliumseriensystemen, also Sprünge vom komplanaren in den gekreuzten Zustand und umgekehrt nicht vorkommen, gilt auch für die niederste Erregungsstufe. Nur das stoßende Elektron vermag das Auswahlprinzip wieder zu durchbrechen, indem es aus dem gekreuzten einquantigen Helium ein metastabiles, komplanares, zweiquantiges macht, metastabil eben deshalb, weil es sich nicht in den gekreuzten Zustand zurückverwandeln kann. Und der Nachweis der Metastabilität berechtigt zu dem weiteren Schlusse, daß ein komplanares einquantiges Helium überhaupt nicht existiert (s. auch S. 43).

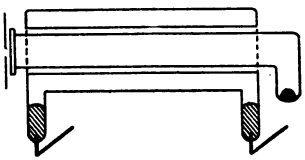
3. Die Anregung von Spektren durch Strahlung.

Wir hatten oben über die Versuche von Hebb und Millikan gesprochen, welche mit einer etwa dem Resonanzpotential entsprechenden Elektronenerregung eine Lichtbogenentladung, also Ionisierung und Emission des

Digitized by Google

gesamten Bogenspektrums erzielen konnten, wenn nur die Dichte der stoßenden Elektronen hinreichend groß war. Den entsprechenden Versuch rein optisch, ohne jede elektrische Erregung, hat Füchtbauer (53) in Quecksilber mit vollem Erfolge ausgeführt. Bringt man durch Absorption der Linie 2537 eine hinreichende Anzahl von Hg-Atomen in den $2p_2$-Zustand, so sind diese, wenn sie vor Rückkehr in den Normalzustand durch entsprechende Strahlung getroffen werden, befähigt, die auf der $2p_2$-Bahn sich aufbauenden Spektrallinien zu absorbieren. Aus den hierdurch sich ergebenden höherquantigen Zuständen kann die Rückkehr des Elektrons in den Normalzustand aber nicht nur auf dem gleichen Wege erfolgen, auf dem es in die Höhe gebracht war, sondern auf vielen anderen möglichen Bahnen entsprechend den Kombinationslinien. Hierdurch werden immer neue Quantenzustände geschaffen, welche nun auch wieder an der Absorption teilnehmen können, indem sie die auf ihnen sich aufbauenden Serien absorbieren. Auf diese Weise gelingt es, durch Strahlung das gesamte Bogenspektrum des Quecksilbers anzuregen.

Fig. 15.



Experimentelles. Der Versuch gelang durch einen Kunstgriff, genügend intensive 2537-Strahlung zur Absorption zu bringen. In eine röhrenförmige Quarzquecksilberbogenlampe (siehe Fig. 15) wurde die gleichfalls ganz aus Quarz bestehende Absorptions- und Resonanzlampe eingeführt. Letztere stand „end on" vor dem Spektrographen, dessen Spalt eine kleine Blende war, so daß keinerlei reflektierte Strahlung zu ihm gelangen konnte.

Die Anregung des Hg-Spektrums. Ein Beispiel soll die Entstehung der Serien im Füchtbauerschen Versuch erklären. Die Erregungslampe sendet das gesamte Quecksilberspektrum aus. In der Resonanzlampe wird zunächst nur $1{,}5\,S—2\,p_2$ absorbiert, da kurzwelligere Strahlung, besonders die Linie $1{,}5\,S—2\,P$ (1849 Å.-E.), durch das dicke Quarz vernichtet ist. Nun folgen Absorptionen der auf $2p_2$ sich aufbauenden Serien und Emission dieser Serien bei Rücksprüngen auf gleichem Wege, anderer Serien bei Rücksprüngen auf anderem Wege, also etwa:

Auf primäre Erregung $1{,}5\,S—2\,p_2$ (2537)

folgt Absorption von $2\,p_2—1{,}5\,s$ (4359),

mögliche Emission: $\left\{\begin{array}{l} 2\,p_1—1{,}5\,s\ (5461) \\ 2\,p_2—1{,}5\,s\ (4358) \\ 2\,p_3—1{,}5\,s\ (4047) \end{array}\right\} \rightarrow 1{,}5\,S—2\,p_2\ (2537);$

auf $2p_1$ und $2p_3$ erfolgen die Absorptionen

$\left.\begin{array}{l} 2\,p_1—3\,d''\ (3663) \\ 2\,p_1—3\,d'\ (3655) \\ 2\,p_3—3\,d''\ (2967) \end{array}\right\}$ Rücksprünge: $\left\{\begin{array}{l} 2\,P—3\,d''\ (5790) \\ 2\,P—3\,d'\ (5769) \\ 2\,P—3\,d''\ (5790) \end{array}\right\} \rightarrow 1{,}5\,S—2\,P\ (1849).$

Digitized by Google

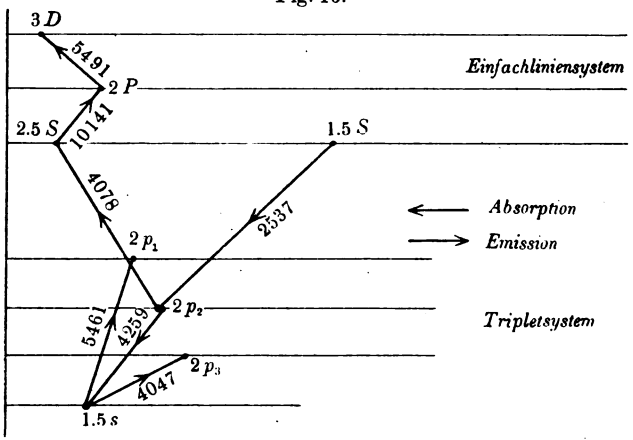
Hierdurch ist auch $2P$ gebildet, also die Absorptionsmöglichkeit für Serien des Einfachliniensystems geschaffen usf.

Ein anderer Weg zur Bildung des Zustandes $2P$ durch Absorption ist folgender (vgl. Fig. 16):

Absorption . . . . $(1{,}5\,S - 2\,p_2)$ (2537),
Absorption . . . . $(2\,p_2 - 2{,}5\,S)$ (4078),
Emission . . . . . $(2{,}5\,S - 2\,P)$ (10141).

Man sieht also die vielfach möglichen Kombinationen zur Erregung. Ob alle Wege gleich wahrscheinlich sind, ist noch unbekannt.

Fig. 16.



Daß die Erregung primär auf Absorption der ultravioletten Linie $(1{,}5\,S - 2\,p_2)$ beruht, zeigte Füchtbauer dadurch, daß jede Emission der Resonanzlampe verschwand, sobald zwischen ihr und der Erregungslampe eine dünne Glasschicht eingelegt wurde.

Deutung der Dearleschen Absorption des Hg im Ultrarot. Die Füchtbauerschen Versuche scheinen auch die Möglichkeit zu geben, Absorptionsbeobachtungen von Dearle (26, 27) zu deuten, welcher im unerregten Hg-Dampf Absorption der roten Linie 10 140 Å.-E. fand und aus ihr schloß, daß nicht 10,3 Volt, sondern 2,51 Volt, entsprechend der Grenze der Serie $(2{,}5\,S — m\,P)$, deren erste rote Linie 10 140 ist, die wahre Ionisierungsspannung sein muß. Die Versuche sind aber, worauf Franck und Hertz zuerst hinwiesen, nicht mit spektralzerlegtem Licht gemacht, die gesamte Strahlung eines Nernstbrenners ging durch das Absorptionsrohr durch. Daß aber über 1849 $(1{,}5\,S — 2\,P)$ die Absorptionsmöglichkeit von $(2{,}5\,S — 2\,P)$ 10 140 geschaffen wurde, erscheint fraglich, weil die sehr schwache kurzwellige Strahlung des Nernststiftes noch durch Quarz weiter geschwächt wurde. Dagegen wird ja die Bahn $2\,P$ nach Füchtbauers Versuchen auf vielen anderen Wegen über die Erregung von 2537 erzeugt, so daß also in der Absorption der Linie $(2{,}5\,S — 2\,P)$ kein Widerspruch, sondern eine weitere Bestätigung der Anschauungen liegen dürfte.

Digitized by Google

Quantitative Messungen der Absorption und Emission der auf diese Weise erregten Strahlungen dürften die wertvollsten Aufschlüsse über die Lebensdauer verschiedener Bohrscher Zustände geben, wie wir jetzt richtiger für den früheren Ausdruck: Zahl der Absorptions- bzw. Emissionsträger sagen.

4. Die Bedeutung der Anregungs- und Ionisationspotentiale für die Prüfung der Atomtheorien.

Nicht nur für die Theorie des Leuchtens und der Spektralserien sind die Untersuchungen über Anregungs- und Ionisationspotentiale von Bedeutung, auch in der Erforschung der Atommodelle spielen sie eine große Rolle. Die Energie, welche ein Elektron von seiner Grundbahn, d. h. der äußersten mit Elektronen besetzten Bahn des normalen Atoms, ins unendliche bringt, also aus den elektrischen Kräften des Atoms löst, ist offenbar ein Maß für die Stabilität des Atoms selbst, deren Berechnung möglich ist, wenn das Atommodell, d. h. die Konfiguration der Elektronen um den Kern bekannt ist. Ein Vergleich der berechneten Ionisierungsenergie mit der experimentell ermittelten läßt also eine Entscheidung über die Richtigkeit des zugrunde gelegten Modells zu.

Das Modell des normalen Heliums. Bei der Untersuchung der Helium- und Parheliumpotentiale waren wir aus spektroskopischen Gründen zu dem Schluß geführt worden, daß im normalen Zustand nur das „gekreuzte" Helium vorkommt. Dagegen führen die Berechnungen von Sommerfeld und Landé zu dem Resultat, daß der „komplanare" Zustand die stabilere Form ist, und daß diese eine Ionisierungsspannung von 29 bis 34 Volt haben muß. Mit Sicherheit bestimmt ist diese aber zu 25,4 bis 25,7 Volt. Das führt zu der Erkenntnis, daß man im normalen Helium nicht die berechnete stabile, komplanare Form, sondern eine weniger stabile vor sich hat, im Übereinstimmung mit der serientheoretisch gezogenen Folgerung.

Wasserstoffatom und Heliumion. Wesentlich günstiger sind die Ergebnisse, welche die Theorie von Atomen betreffen, welche aus einem Kern und nur einem anregbaren (oder „optisch freien") Elektron bestehen: das normale Wasserstoffatom und das einfach ionisierte Helium. Die Ionisierungsspannung des H-Atoms ist 13,52 Volt, wie aus der durch Paschen bestätigten Sommerfeldschen Theorie folgt, und das einfach ionisierte Helium muß die — gleichfalls direkt nicht meßbare — Ionisierungsspannung $4 \times V_J = 54{,}08$ Volt haben. Franck und Knipping haben die zur Fortnahme beider Elektronen von einem normalen He-Atom erforderliche Arbeit gemessen: diese — 79,5 Volt — vermindert um 54,08 muß also die einfache Ionisierungsspannung ergeben, welche

Digitized by Google

zur Bildung des einfach ionisierten Heliums führt: die Rechnung ergibt 25,42 Volt in vollständiger Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund, eine Bestätigung der Theorie.

Die Existenz von H_2+ und das Wasserstoffmolekülmodell. Auch bezüglich des Wasserstoffmodells machen die gemessenen Anregungs- und Ionisationspotentiale bestimmte Angaben, aus denen folgt, daß das Molekülmodell von Bohr und Debye noch nicht richtig sein kann, wie auch aus anderen Gründen schon zu schließen war. Es verlangt nämlich eine Dissoziationswärme von 60 000 cal, entsprechend einer Elektronenenergie εV mit $V = 2{,}6$ Volt. Aus den angeführten Messungen folgt aber eine 3,5 Volt entsprechende Dissoziationsarbeit. Auch die — wie schon betont nach Stark auch spektraltheoretisch wahrscheinliche Bildung von H_2+ bei $\sim$ 11 Volt, mit welcher der Energieverlust von 11,5 Volt, von Franck, Knipping und Krüger gemessen, identifiziert wurde — spricht gegen das Bohr-Debye Molekül, welches, aus zwei Elektronen, um die Verbindungslinien der beiden H-Kerne rotierend, bestehend, nach Wegnahme eines Elektrons nicht mehr stabil wäre, also die Existenz von H_2+ überhaupt verbieten würde.

5. Resonanzstrahlung.

Die Bedingungen für die Resonanzstrahlung. Im folgenden wollen wir im Zusammenhang noch einige Eigenschaften der von Wood entdeckten Resonanzstrahlung betrachten, von der schon wiederholt die Rede war, weil sie in manchen Punkten eine schöne Ergänzung zu der quantentheoretischen Deutung der Emissionsanregung geben. Unter „Resonanz" verstehen wir folgenden Lumineszenzvorgang. Eine monochromatische Strahlung wird absorbiert; die absorbierte Energie wird aber nicht in kinetische Energie der absorbierenden Atome verwandelt, sondern tritt unter Wahrung der Wellenlänge als Strahlung wieder aus. Das Zustandekommen einer monochromatischen Absorption ist nach unseren Anschauungen an die Existenz eines absorptionsfähigen Atomzustandes oder „Trägers" gebunden, d. h. in dem absorbierenden Gas müssen Atome in solchem Zustand sein, daß die Elektronenbahnen, auf welchen sich die zu absorbierende Strahlung aufbaut, besetzt sind. Als Resonanzlinie des unangeregten Atoms ist so allgemein die erste Linie der Hauptserie bekannt, welche sich auf der äußersten vorkommenden Elektronenbahn im normalen nicht angeregten Atom aufbaut. Diese Frequenz kann eben vom nicht angeregten Atom absorbiert werden. Aber diese Bedingung ist für das Auftreten der Resonanz nicht hinreichend. Es muß die weitere Bedingung erfüllt sein, daß das durch Absorption der Grundschwingung $\lambda_1 (\nu_1)$ gehobene Elektron auch zurückspringen kann unter Emission von Strahlung, und zwar

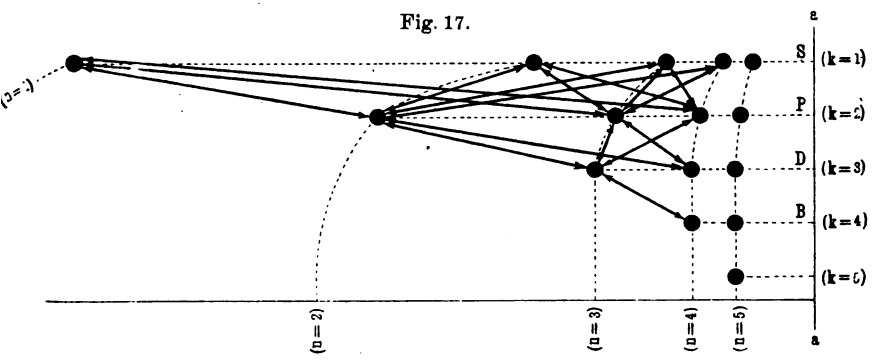
Digitized by Google

nur auf dem Wege, auf dem es gekommen ist, auf die Bahn, von welcher es gehoben wurde. Diese Bedingungen sind erfüllt für die ersten Linien der Hauptserien der Alkalimetalle, des Quecksilbers usw., deren Resonanz auch experimentell nachgewiesen ist. Aber schon die zweiten Linien dieser Serien sind keine Resonanzlinien mehr. Eingehend untersucht hat die Verhältnisse bei Natriumdampf Strutt (118, 120).

Experimentelles. Im Prinzip werden solche Untersuchungen folgendermaßen ausgeführt: Die „Erregungslampe" strahlt auf eine zweite Lampe. Die von dieser „Resonanzlampe" senkrecht zur Einstrahlungsrichtung ausgehende Strahlung wird — unter Vermeidung von reflektierter primärer Strahlung — nach der gebräuchlichen Methode der Spektralanalyse (subjektive Beobachtung, photographische Platte, Bolometer, Thermosäule, Photozelle) untersucht.

Die Natriumresonanzstrahlung. Die „gelbe Natriumlinie" ist bekanntlich eine Doppellinie, d. h. — um sofort das Schema des Natriumspektrums in der von Bohr und von Grotrian vorgeschlagenen Darstellung zu benutzen (s. Fig. 17) — die Zustände des variablen *P*-Terms sind nicht

Fig. 17.



einfach, sondern bestehen aus zwei, durch eine sehr kleine Energiedifferenz — daher in der Figur nicht getrennt gezeichneten — verschiedenen stationären Zuständen. Wood und Dunoyer (128, 129) haben nun die Frage untersucht, ob das Resonanzlicht der *D*-Linien immer aus den beiden Linien besteht, und fanden, daß unter bestimmten Bedingungen (niederer Dampfdruck in der Resonanzlampe) nur die Linie der beiden *D*-Linien emittiert wird, welche zur Erregung verwendet wurde. Dagegen ändern sich [Wood und Mohler (132)] die Verhältnisse sofort, wenn höherer Dampfdruck oder Zumischung eines Gases (Wasserstoff) in der Resonanzlampe zur Anwendung kam. Mit höherem Wasserstoffdruck treten auch bei Erregung

Digitized by Google

mit nur einer D-Komponente beide Komponenten in der Resonanzstrahlung auf. Und ebenso bei höherem Dampfdruck:

Temperatur der Resonanzlampe	Die Resonanzstrahlung enthält	
	erregt mit nur D_1	erregt mit nur D_2
210^0	nur D_1	nur D_2
270	$D_1 + D_2$ schwach	$D_2 + D_1$ schwach
340	$D_1 + D_2$	$D_2 + D_1$
	im normalen Intensitätsverhältnis 1 : 2	

Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten, wenn die Resonanz durch polarisierte Strahlung erregt wurde: auch hier tritt mit wachsender Dampfdichte der polarisierte Anteil der Resonanzstrahlung immer mehr zurück. Die Deutung dieser Ergebnisse begegnet noch manchen Schwierigkeiten. Offenbar wird von primär erregten Atomen Energie an nicht erregte übertragen, wobei sowohl der Polarisationscharakter verloren geht, als auch statt der primär erregten P-Bahn die andere P-Bahn erregt werden kann. Verständlich ist dies, wenn der Zustand mit der höheren Energie primär erregt wurde. Daß aber auch durch die niedere Erregungsenergie der längerwelligen Komponenten die energiereichere kürzere erregt wird, muß vorerst als Tatsache dahingestellt bleiben.

Strahlungsanregung anderer Serienlinien durch monochromatische Absorption höherer Glieder der Hauptserie. Strutt (118, 120) hat Na-Dampf auch mit dem auf die D-Linien folgenden Serienliniendublet 3303 erregt und beobachtet, daß die hierdurch erregte Strahlung neben dieser Linie sehr intensiv die beiden D-Linien enthält. Das ist nach unserem Modell auch verständlich. Das durch Strahlung auf die Stelle $3\,P$ gehobene Elektron hat die Möglichkeit, entweder direkt auf die Grundbahn unter Emission von $1{,}5\,S$—$3\,P$ zurückzuspringen, es kann diesen Weg aber auch in Etappen zurücklegen, entweder $3\,P \longrightarrow 2{,}5\,S \longrightarrow 2\,P \longrightarrow 1{,}5\,S$ oder $3\,P \longrightarrow 3\,D \longrightarrow 2\,P \longrightarrow 1{,}5\,S$, unter Ausstrahlung der entsprechenden Frequenzen*). Welchen Umweg es auch nimmt, immer muß es über $2\,P$ auf $1{,}5\,S$ zurück, also immer unter Emission der D-Linien; und zwar werden beide D-Linien auftreten; denn der $2{,}5\,S$-Zustand ist einfach, und das Elektron wird entsprechend der durch innere Energieverhältnisse des Atoms vorgegebenen Wahrscheinlichkeit auf $2\,P_1$ oder $2\,P_2$ springen, ob es nun von $3\,P_1$ oder $3\,P_2$ zu $2{,}5\,S$ gekommen war. Es liegt hier das Verhalten vor, wie wir es schon bei anderer Gelegenheit kennen gelernt haben (s. S. 33).

*) Anm. Der experimentelle Nachweis dieser Zwischenemissionen ist noch nicht erbracht.

Digitized by Google

Die Heliumresonanz 10830 Å.-E. Besonders interessant ist die Resonanz der ultraroten Heliumlinie 10830 Å.-E., welche Paschen (101) eingehend studiert hat. Diese ist nämlich keine Resonanzlinie des normalen Heliums, sondern einer angeregten Form des He. Das folgt zunächst daraus, daß normales Helium auch im Ultraroten vollkommen durchlässig ist, während bei schwacher elektrischer Anregung, von einem scharf definierten Grenzwert derselben an, eine starke Absorption gerade dieser Heliumlinie und ihre Resonanzstrahlung einsetzt. Außerdem ist in voller Übereinstimmung mit dem optischen Verhalten kein dieser Linie entsprechender Energieverlust von auf normales Helium fallenden Elektronen, der etwa 1 Volt betragen müßte nach $V = \frac{h\nu}{\varepsilon}$, gefunden worden. Die zweite zur Entstehung der Resonanz erforderliche Bedingung, daß der Rücksprung des durch Absorption erhöhten Elektrons nur auf dem Wege erfolgt, auf welchen es gehoben wurde, gibt, wie schon in anderem Zusammenhang betont, einen guten Einblick in die Erregungsstufen des Heliums (s. S. 36). Daß die Bedingung vorhanden ist, folgt aus der experimentellen Feststellung, daß alle absorbierte Energie als Resonanzstrahlung wieder ausstrahlt. Die Grundbahn dieser Resonanzlinie muß also die Eigenschaften einer normalen Grundbahn einer Hauptserie haben, es muß die niedrigste Stufe sein, auf welche das Elektron nach erfolgter Absorptionserregung zurückgehen kann. Da die Linie 10830 dem angeregten Helium angehört, so ist also diese Anregungsstufe ein metastabiler Zustand des Atoms, der so lange erhalten bleibt, als er nicht durch äußere Kräfte zerstört wird. Als solche äußeren Kräfte hatten wir chemische Kräfte bei Reaktion mit anderen Atomen als möglich angenommen: tatsächlich tritt der metastabile Zustand, wie wir bei der Besprechung seiner Anregungsbedingungen gesehen haben, nur in sehr reinem Gase auf, und ebenso setzt die geringste Verunreinigung des Heliums die Absorption der Linie 10830 und damit auch die Resonanzintensität bedeutend herab.

Die Stärke der Absorption und der Resonanzstrahlung hängt in komplizierter Weise von der Stromstärke der Erregungslampe und der Stromstärke in dem Absorptionsrohr bzw. Resonanzrohr ab, etwa so, als ob in gewissen Grenzen die Zahl der „Resonatoren" proportional der Stromstärke ist.

Struktur der Heliumlinie 10830. Sehr wichtig sind die Untersuchungen Paschens über die Struktur der Resonanzlinie. Die Linie 10830 besteht bekanntlich aus einer starken Linie 10830,32 und einem schwachen Begleiter 10829,11 int. Å.-E. Obgleich letzterer von dem angeregten Helium sehr wenig absorbiert wird, enthält die Resonanzstrahlung diesen Begleiter wieder, und zwar im gleichen Intensitätsverhältnis zur Hauptlinie wie die primäre Strahlung, derart, daß ein

Digitized by Google

Teil der absorbierten Energie der Hauptlinie zur Erregung des Begleiters verwendet wurde.

Nutzeffekt der Resonanzstrahlung. Daß die gesamte absorbierte Energie der ultraroten Linie in Resonanzstrahlung umgesetzt wird, ist ebenfalls experimentell entschieden.

Eine Röhre mit planen Wänden wurde erregt und ihre Eigenstrahlung gemessen. Hierauf wurde durch Spiegel ein aus der geometrischen Anordnung genau berechenbarer Teil der Eigenstrahlung dieser Lampe auf sie zurückgeworfen und die Vermehrung der Strahlung durch Resonanz infolge Absorption dieser Strahlung gemessen.

Das Ergebnis, das in ähnlicher Weise auch für die Resonanzstrahlung der Quecksilberlinie 2536,7 erhalten wurde, ist, daß die gesamte absorbierte Strahlung ohne Verlust als Resonanzstrahlung wieder auftritt: Das Elektron, welches von der Grundbahn der 10830-Linie durch Absorption gehoben wurde, hat nur eine Möglichkeit des Rücksprungs: auf die angeregte Ausgangsbahn 1,5 *s*.

Die Linie He 20582. Auch die dem Parhelium („gekreuztes Helium") angehörende Linie 20582 Å.-E., welche spektraltheoretisch der Linie 10830 des Heliums entspricht (erste Linie der Hauptserie des angeregten Heliums bzw. Parheliums) wird vom angeregten Gas absorbiert. Sie erwies sich aber nicht als Resonanzlinie: Das Elektron hat die Möglichkeit, nicht nur auf die Ausgangsbahn 1,5 *S*, sondern auch auf die Grundbahn des unerregten Heliums 0,5 *S* unter Emission sehr kurzwelliger Strahlung zurückzuspringen *).

Literaturverzeichnis zu Kapitel II und III.

Zusammenfassende Bearbeitungen.

Becker, A. Bericht über Elektrizitätsleitung und Lichtemission metalldampfhaltiger Flammen. Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **18**, 139, 1916.

Franck, J. u. Hertz, G. Über Kinetik von Elektronen und Ionen in Gasen. Phys. ZS. **17**, 409, 430, 1916.

—— Die Bestätigungen der Bohrschen Atomtheorie im optischen Spektrum durch Untersuchung der unelastischen Zusammenstöße langsamer Elektronen mit Gasmolekülen. Phys. ZS. **20**, 132, 1919.

Lenard, Ph. Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Heidelberg 1918.

Mc Lennan. Der Ursprung der Spektra. Phys. Soc. London **31**, 1, 1918.

Stark, J. Bericht über die Ionisierung der chemischen Elemente. Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **13**, 395, 1916.

—— Bericht über die Träger der Spektren der chemischen Elemente. Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **14**, 140, 1917.

*) Nachtrag bei der Korrektur. Th. Lyman und H. Fricke finden nur eine starke Heliumlinie 585 Å.-E., welche genau dem von Franck gemessenen Resonanzpotential des reinen Heliums von 21,3 Volt entspricht ($\lambda_{ber.} = 583$ Å.-E). Phys. Rev. **17**, 434, 1921.

Digitized by Google

Originalarbeiten.

(1) Åkeson, N. Über die Geschwindigkeitsverluste bei langsamen Kathodenstrahlen. Heidelb. Akad. Abh. 1914. Nr. 21.

(2) —— Acta Univers. Lund 1916. — Bewegte Elektronen behalten nach unelastischem (Resonanz- oder Ionisierungs-) Stoß die die Verlustspannung überschreitende Geschwindigkeit bei.

(3) Bazzoni, Ch. B. Experimentelle Bestimmung des Ionisationspotentials in Helium. Phil. Mag. (6) **32**, 566, 1916. Erhält 20 Volt als Ionisationspotential, obwohl das Gas sehr rein gewesen sein soll.

(4) Becker, A. Über die Bestimmung von Elektronenaustrittsgeschwindigkeiten. Ann. d. Phys. (4) **58**, 393, 1919. (Theoretisch.)

(5) Benade, J. M. Elastische Zusammenstöße von Elektronen mit Helium. Phys. Rev. (2) **10**, 77, 1917. Nachweis der elastischen Stöße in He bis zum kritischen Potential, Verlust 0,0054 Volt pro Zusammenstoß.

(6) Benade, J. M. u. Compton, K. T. Elastische Zusammenstöße von Elektronen mit Gasmolekülen. Phys. Rev. (2) **11**, 184, 1918. Für Geschwindigkeiten unter 20 Volt Energieverlust kleiner als 0,002 Proz. pro Stoß.

(7) Bishop, F. M. Ionisationspotentiale in verschiedenen Gasen. Phys. Rev. (2) **9**, 567, 1917; **10**, 244, 1917. Lenardsche Methode: Hg 10,27 Volt, H_2 11,0 und 15,7, O_2 9, N_2 7,5 Volt. NO_2 7,5 Volt.

(8) v. d. Biyl, H. J. Bemerkungen über Ionisationspotentiale von Metalldämpfen. Phys. Rev. (2) **9**, 173, 1917. Hinweis, daß 4,9 Volt-Elektronen in Hg nur Licht anregen, welches sekundär die Elektroden lichtelektrisch auflädt.

(9) —— Theoretische Betrachtungen über Ionisation und single line-Spektrum. Phys. Rev. (2) **10**, 244, 546, 1917. Bestätigungen des Bohrschen Atommodells. Erklärung der niedervoltigen Bogen durch aufeinanderfolgende weitere Stoßerregung schon angeregter Atome.

(10) Bohr, N. Die grundlegenden Arbeiten über das Atommodell und die Serientheorie. Phil. Mag. **26**, 1, 476, 857, 1913; **27**, 506, 1914; **29**, 322, 1915; **30**, 394, 1915.

(11) Child, C. D. Licht durch Wiedervereinigung von Ionen. Phys. Rev. (2) **5**, 183, 1915; **9**, 1, 1917. Das Nachleuchten des Hg-Dampfes deutet auf Strahlung bei Wiedervereinigung hin.

(12) —— Die Erregung von Licht bei Rekombination, weil Leuchten durch chemische Wirkung nicht in Betracht kommt. Phil. Mag. **31**, 139, 1916.

(13) —— Lichtstrahlung des Hg-Dampfes. Phil. Mag. **37**, 61, 1919. (Polemik gegen Strutt, Proc. Roy. Soc. (A) **94**, 88, 1917.) Die Strahlung des Bandenspektrums rührt nicht von der Bildung negativer Ionen her.

(14) —— Strahlung bei partieller Ionisierung. Phys. Rev. (2) **15**, 30, 1920. Diskussion der Strahlungsemission ohne Ionisation, bei Ionisation und bei Wiedervereinigung auf Grund der Bohrschen Atomtheorie.

(15) Compton, K. T. Die Theorie der Stoßionisation. Phys. Rev. (2) **7**, 489, 501, 509, 1916. Berücksichtigung der elastischen Zusammenstöße zwischen Elektronen und Atomen.

(16) —— Mittlere freie Weglänge eines Elektrons im Gase und sein Minimum-Ionisierungspotential. Phys. Rev. (2) **8**, 386, 1916. (Theoretisch.)

(17) —— Anwendung der Elektronentheorie gasförmiger Dielektrika auf die Berechnung des Minimum-Ionisierungspotentials. Phys. Rev. (2) **8**, 412, 1916.

Digitized by Google

(18) Compton, K. T. Theorie der Ionisation durch halbelastische Stöße. Phys. Rev. (2) **10**, 80, 1917.

(19) —— Über Ionisation durch aufeinanderfolgenden Zusammenstoß und ihre Bedeutung für niedervoltige Bogenentladung. Phys. Rev. (2) **15**, 130, 476, 1920. Aufeinanderfolgende Zusammenstöße von Elektronen mit schon erregten Atomen sind zu selten, um allein die niedervoltige Bogenentladung (d. h. bei Spannungen unter der Ionisierungsspannung) erklären zu können.

(20) —— Strahlung und Ionisation in Helium durch Stöße von 20 Volt-Elektronen. Phys. Rev. **15**, 131, 1920. Merkliche Strahlung nur bei höheren Drucken; kein reines Helium!

(21) Compton, K. T. u. Benade, J. M. Theorie der Stoßionisation. Natur der Zusammenstöße zwischen Elektronen und Gasmoleküle. Phys. Rev. (2) **8**, 449, 1916; **11**, 234, 1918. Elastische und unelastische Zusammenstöße.

(22) Compton, K. T., Olmstead u. Lilly. Niedervoltige Bogen in Helium. Phys. Rev. (2) **15**, 545, 1920. Ein bei 20 Volt gezündeter Bogen hält bis zu 8 Volt. Helium rein?

(23) Davis, B. Anwendung der Stoßionisationstheorie auf die Versuche von Franck und Hertz. Phys. Rev. (2) **5**, 118, 1915. (Theoretisch, s. auch Farwell.)

(24) Davis, B. u. Goucher, F. S. Ionisation und Strahlungserregung durch Elektronenstoß im Hg-Dampf und H_2. Phys. Rev. (2) **10**, 101, 1917. Hg-Strahlung bei 4,9 und 6,7 Volt, Ion. 10,4 Volt. H_2-Ion. + Strahlung 11 Volt, Strahlung 13,6 Volt, Ion. 15,8 Volt.

(25) —— Ionisation und Strahlungserregung durch Elektronenstoß in Stickstoff. Phys. Rev. (2) **13**, 1, 1919.

(26) Dearle, R. C. Emission und Absorption von ultraroten Quecksilberlinien. Proc. Roy. Soc. A. **92**, 608, 1916.

(27) —— Emission und Absorption der ultraroten Linien von Hg, Cd, Zn. Proc. Roy. Soc. A. **95**, 290, 1919. Abs. der Serie (2,5 S—mP). Der Widerspruch gegen die Quantentheorie ist gelöst, siehe im Text S. 38. Vgl. McLenan, Phys. Rev. **10** [81], 84, 1917.

(28) Dempster, A. J. Ionisation und Dissoziation von H_2-Molekülen und die Bildung von H_3. Phil. Mag. **31**, 438, 1916. Positive H_2-Moleküle können durch Stoß Wasserstoff dissoziieren und dann H_3 bilden.

(29) —— Lichterregung durch langsame positive und neutrale Teilchen. Proc. Nat. Acad. **2**, 374, 1916. Positive H_2-Ionen von 5 Volt Geschwindigkeit und sogar neutrale Teilchen so geringer Geschwindigkeit sollen Licht erregen können.

(30) Dunoyer, L. Resonanz des Natriumdampfes. Journ. d. Phys. Januar 1914.

(31) Dunoyer, L. u. Wood, R. W. Oberflächenresonanz von Natriumdampf. Phil. Mag. **27**, 1030, 1914.

(32) Farwell, H. W. Ein Zusatz zur Theorie der Stoßionisation. Phys. Rev. (2) **5**, 149, 1915 (s. Davis).

(33) Fazel, C. S. Ionisationsarbeit und Verdampfungswärme. Phys. Rev. **15**, 232, 1920. Hinweis auf einen Vortrag ohne Inhaltsangabe.

(34) Franck, J. Bemerkungen über die Intensitätsverteilung in Serienspektren. ZS. f. Phys. **1**, 2, 1920.

(35) —— Über Anregungsspannungen von Spektrallinien des Quecksilberdampfes. ZS. f. Elektrochem. **25**, 305, 1920.

(36) Franck, J. u. Einsporn, E. Über die Anregungspotentiale des Hg-Dampfes. ZS. f. Phys. **2**, 18, 1920.

Digitized by Google

(37) Franck, J. u. Hertz, G. Messung der Ionisierungsspannung in verschiedenen Gasen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 34, 1913.
(38) —— Über Zusammenstöße zwischen Gasmolekülen und langsamen Elektronen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 373, 1913.
(39) —— Über Zusammenstöße zwischen langsamen Elektronen und Gasmolekülen. II. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 613, 1913.
(40) —— Über einen Zusammenhang zwischen Stoßinisation und Elektronenaffinität. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 929, 1913.
(41) —— Zur Theorie der Stoßionisation. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 12, 1914.
(42) —— Über Zusammenstöße zwischen den Elektronen und den Molekülen des Quecksilberdampfes und die Ionisierungsspannung derselben. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 457, 1914.
(43) —— Über die Erregung der Quecksilberresonanzlinie 253,7 $\mu\mu$ durch Elektronenstöße. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 512, 1914.
(44) —— Über die relative Intensität der Gasspektra bei Glimmentladung. Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 213, 1916.
(45) Franck, J., Knipping, P. u. Krüger, Th. Über einen Zusammenhang zwischen Stoßionisation und der Dissoziation neutraler Moleküle. Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 728, 1919.
(46) Franck, J. u. Knipping, P. Die Ionisierungsspannungen des Heliums. Phys. ZS. **20**, 484, 1919.
(47) —— Über die Anregungsspannungen des Heliums. ZS. f. Phys. **1**, 320, 1920.
(48) Franck, J. u. Reiche, F. Über Helium und Parhelium. ZS. f. Phys. **1**, 154, 1920.
(49) Foote, P. D. u. Mohler, F. L. Resonanzpotential des Natriumdampfes und Lichtemission. Journ. Wash. Acad. Sc. **8**, 513, 1918.
(50) —— Ionisations- und Resonanzpotential für Elektronen in Magnesium und Thalliumdampf. Phys. Rev. (2) **11**, 486, 1918; Phil. Mag. **37**, 33, 1919.
(51) Foote, P. D., Rognley, O. u. Mohler, F. L. Ionisations- und Resonanzpotential für Elektronen in Dämpfen von Arsen, Rubidium und Cäsium. Phys. Rev. (2) **13**, 59, 156, 1919.
(52) Foote, P. D. u. Meggers, W. T. Atomtheorie und niedervoltige Bogen in Cäsiumdampf. Phys. Rev. (2) **15**, 322, 1920. Intensität von 1,5 S—2 P bei verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten: J_λ = Konst. × Zahl der Elektronen; $\frac{J_\lambda 8521}{J_\lambda 8943}$ = Konst. für V 1,5—120 Volt.
(53) Füchtbauer, Chr. Eine neue Art der Anregung von Spektren. Vortrag Naturf. Versammlung Nauheim 1920. Phys. ZS. **21**, 635, 1920.
(54) Found, Cl. G. Ionisationsspannungen in Ar, N_2, CO, He, H_2, Hg, J. Phys. Rev. **15**, 132, 1920; **16**, 41, 1920. $V^{3/2}$-Gesetz gilt bis zur Ionisationsgrenze, dann schnelleres Anwachsen des Stromes.
(55) Gehrcke, E. u. Seeliger, R, Über das Leuchten der Gase unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 335, 1912.
(56) Gerlach, W. u. Paschen, F. Zur Frage nach dem elektrischen Analogon zum Zeemaneffekt. Phys. ZS. **15**, 489, 1914. Zur Resonanz angeregter Hg-Dampf ist nicht ionisiert.
(57) Gilbreath, J. A. Ionisation in Kaliumdampf durch gewöhnliches Licht. Phys. Rev. (2) **10**, 166, 1917. Lichtelektrischer Strom in einem von sichtbarem Licht durchstrahlten K-Dampfrohr. (Effekt an festem Kalium?)

Digitized by Google

(58) Goucher, F. S. Ionisation durch Stoß in Hg-Dampf und Gasen. Phys. Rev. (2) **8**, 861, 1916. Strahlungsquelle ohne Potentialabfall: indirekt geheiztes Pt-Blech. Über 70 Proz. der ausgehenden Elektronen haben die Geschwindigkeit der angelegten Spannung. Verf. findet die von Franck u. Hertz früher gefundenen kritischen Geschwindigkeiten, welche sich später als Resonanzpotentiale ergeben haben.

(59) Hardtke, O. Ionisierung verschiedener Elemente und Auftreten ihrer Lichtemission in der positiven Schicht. Ann. d. Phys. **56**, 383, 1918. Starksche Methode der positiven Schicht.

(60) Hebb, T. C. Einzellinien und Vielliniensprektrum von Quecksilber. Phys. Rev. (2) **9**, 371, 1917. Auftreten dieser Spektren bei 2,5 bis 3 Volt Elektronengeschwindigkeit. (Austrittsgeschwindigkeit nicht berücksichtigt.)

(61) —— Das Ionisierungspotential des Hg und die Erzeugung des gesamten Spektrums. Phys. Rev. (2) **11**, 170, 1918. Findet Ionisierung durch Stoß bei Erregung von 2536, welche das bei 5 Volt gefundene gesamte Spektrum bedingen soll.

(62) —— Ionisation von Hg, Na, K-Dampf und die Erzeugung ihrer niedervoltigen Bogen. Phys. Rev. (2) **12**, 482, 1918. (Vgl. Hebb, Nr. 60.)

(63) —— Die Ionisierungsspannung von Hg-Dampf als Funktion der Temperatur der Kathode. Phys. Rev. (2) **15**, 130, 1920. Ionisation bei 3,2 Volt Elektronengeschwindigkeit. Nichtberücksichtigt die Austrittsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur.

(64) Hertz, G. Über den Energieaustausch bei Zusammenstößen zwischen langsamen Elektronen und Gasmolekülen. Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 268, 1917. Stoßionisationstheorie für Atome kleiner Elektronenaffinität. Geschwindigkeitsverlust bei elastischem Stoß in He tritt als kinetische Energie auf, während bei H_2 Energie an inneren Freiheitsgrad abgegeben wird.

(65) Holm, R. Theorie des Glimmstroms. Phys. ZS. **15**, 289, 1914. Speziell § 5: Eintritt des Leuchtens: H_2 14,8 Volt, N_2 11,7 Volt, He 20,5 Volt.

(66) Holst, G. u. Koopmans, A. N. Die Ionisation in Argon. Proc. Amsterdam **21**, 1089, 1919. Bei $\sim$ 12 Volt nur Strahlung, bei $\sim$ 17 Volt Ionisation.

(67) Horton, Frank. Anwendung der Thermionenströme auf die Untersuchung der Stoßionisation. Phil. Mag. (6) **34**, 461, 1917. (Experimentelle Angaben.)

(68) Horton, Fr. u. Davies, A. C. Untersuchungen über die ionisierende Kraft an positiven Ionen von einem Tantalglühdraht in Helium. Proc. Roy. Soc. (A) **95**, 333, 1919. Bis zu 200 Volt-Geschwindigkeit keine Ionisation durch positive Ionen beobachtet.

(69) —— Experimentelle Bestimmung des Ionisationspotentials für Elektronen in Helium. Proc. Roy. Soc. London, 30. Jan. 1919; Nature **102**, 478, 1919; Proc. Roy. Soc. London (A) **95**, 408, 1919. Bei 20,5 Volt Strahlung (also kein reines Helium), bei 25,4 Volt Ionisation.

(70) Horton, Fr. u. Davies, A. C. Kritische Geschwindigkeiten von Elektronen in Helium. Phil. Mag. **39**, 592, 1920.

(71) —— Bemerkung über die Resonanz- und Ionisierungspotentiale von Elektronen in einatomigen Gasen. Phys. Rev. **15**, 498, 1920. Kritik der Arbeiten von Rentschler, s. Nr. 105.

(72) —— Eine experimentelle Bestimmung der kritischen Elektronengeschwindigkeiten für die Erregung von Strahlung und Ionisation bei Zu-

Digitized by Google

sammenstoß mit Argonatomen. Nature **104**, 406, 1919; Proc. Roy. Soc. London (A) **97**, 1, 1920. Resonanzpotential 11,5 Volt. Ionisation 15,1 Volt, λ_∞ ber. 817. Lymangrenze 800 Å.-E.

(73) Horton, Fr. u. Bailey, D. Der Einfluß von Spuren von Verunreinigungen auf die Messung des Ionisationspotentials von Elektronen in Helium. Phil Mag. **40**, 440, 1920. Wahres Ionisationspotential etwa 25 Volt. Darunter Ionisation von Verunreinigungen durch die ultraviolette Heliumstrahlung, welche zwischen 20 und 25 Volt angeregt wird. Nachweis der Ionisation der Verunreinigungen durch ihre Lichtemission (Hg).

(74) Hughes, A. L. u. Dixon, A. A. Ionisierungsspannungen von Gasen. Phys. Rev. (2) **10**, 495, 1917. Hg 10,2 Volt Ionisationspotential. Ferner; H_2, O_2, HCl, CO, CO_2, N_2, H_2S, NO_2, OH_4, C_2H_6, C_2H_2, C_2H_4, Cl_2, Br_2, S.

(75) Karrer, S. Zusammenstöße langsamer Elektronen mit Stickstoffmolekülen. Phys. Rev. (2) **13**, 297, 1919. Die Zusammenstöße unterhalb des Resonanzpotentials sind unelastisch.

(76) Kunz, J. Korrektion in der Theorie der Stoßionisation. Amer. Proc. Soc., 1. Dez. 1917; Phys. Rev. (2) **11**, 246, 1918. Einbeziehung der Nebeneffekte durch die Erregung von Strahlung durch Elektronenstoß.

(77) Lenard, Ph. Elektrizitätsleitung und Lichtemission metalldampfhaltiger Flammen. Heidelb. Akad. Abh. Nr. 34, 1911.

(78) —— Über Elektronen und Metallatome in Flammen. Heidelb. Akad. Abh. Nr. 17, 1914. Die Ionisation in der Flamme reicht nicht aus, um die Emission durch Ionen oder Wiedervereinigung zu erklären.

(79) McLennan, J. C. Einzellinienspektrum von Magnesium und anderen Metallen und ihr Ionisationspotential. Proc. Roy. Soc. **92**, 305, 1916; Journ. Franklin Inst. **181**, 191, 1916. Beob. Abs. von 2852,22 und 2073,36. Ionisationspotential wird aus dieser Serie berechnet.

(80) —— Ionisierungspotential und Absorptionsspektrum von Magnesium und anderen Metallen. Proc. Roy. Soc. **92**, 574, 1916. Bei 2,2 Volt Elektronen keine Strahlung. Beginn bei 4,5 Volt. Bei 5,9 Volt die beiden Linien (s. vorst.); schließt auf Ionisation bei dieser Geschwindigkeit, weil die Linien in der Bunsenflamme auftreten.

(81) —— Ionisierungspotential von Dämpfen und Gasen. Phys. Rev. (2) **10**, 84, 1917. Hg 2537 wird ohne Ionisation emittiert.

(82) —— Niedervoltige Bogen in metallischen Dämpfen. Phys. Soc. London, 8. Nov. 1918; Nature **102**, 299, 1918. Hg bei 5 Volt, dabei nur 2536. Zn und Cd bei 4 Volt Emission von 3076 bzw. 3260; erst bei Entladungseinsetzen das gesamte Spektrum.

(83) McLennan, J. C. u. Dearle. Absorptionsspektrum von Hg-Dampf. Phil. Mag. **30**, 688, 1915. Beob. 2537, 2338, 1849.

(84) McLennan, J. C. u. Edwards. Absorptionsspektren von Hg, Cd, Zn. Phil. Mag. **30**, 695, 1915.

(85) McLennan, J. C. u. Henderson, J. P. Ionisationspotentiale in Hg, Cd, Zn und die Einfachlinien- und Mehrfachlinienspektren dieser Elemente. Proc. Roy. Soc. (A) **91**, 485, 1915. Einsetzen der leuchtenden Entladung: Hg 12,5 Volt, Cd 13,5 Volt, Zn 11,8 Volt.

(86) —— Erregung von Mg 2852 durch Elektronenstoß. Proc. Roy. Soc. **91**, 485, 1915.

Digitized by Google

(87) Mc Lennan, J. C. u. Ineton, H. J. C. Die Grundfrequenzen in den Spektren verschiedener Elemente. Phil. Mag. **36**, 461, 1918. (1,5 S—mP) in Hg, Zn, Cd, Mg, Ca, Sr, Ba.

(88) Mc Lennan, J. C. u. Keys, D. A. Ionisation in metallischen Dämpfen und Flammen. Proc. Roy. Soc. (A) **92**, 591, 1916. Teilweise Widerspruch gegen Bohrs Modell, weil die Ionisation in der Bunsenflamme fälschlich als Grund ihres Leuchtens angenommen wird. (s. Lenards Arbeiten und Becker.)

(89) Mc Lennan, J. C. u. Lang, R. J. Untersuchung der extremen ultravioletten Spektren mit Vakuumgitterspektrographen. Proc. Roy. Soc. **95**, 258, 1919.

(90) Mc Lennan, J. C. u. Thomson, A. Bunsenflammenspektra von metallischen Dämpfen. Proc. Roy. Soc. (A) **92**, 584, 1916. Cd 3260,7 (entspr. Hg 2536); in sehr intensiver Flamme λ 2288,79 (entspr. Hg 1849). Ferner: vgl. Nr. 81.

(91) Lennan, J. C. u. Young, J. F. T. Absorptionsspektren und Ionisationspotential von Ca, Sr, Ba. Proc. Roy. Soc. (A) **95**, 273, 1919. Bestimmung der Linien, welche Selbstumkehr zeigen. Berechnung der Ionisationspotentiale.

(92) Lyman, T. Spektroskopie im äußersten Ultraviolett. Astrophys. Journ. **43**, 89, 1916. Argonspektrumgrenze $\sim \lambda$ 800.

(93) Mayer, Fr. Ann. d. Phys. **45**, 1, 1914. Methodisch wichtig. Werte der Ionisationspotentiale in H_2, CO, CO_2, CH_4, N_2 überholt.

(94) Mayer, Fr. Auslösung von Wellenstrahlung durch Kathodenstrahlen in Gasen. Heidelb. Akad. 1917.

(95) Millikan, R. A. Theoretische Überlegungen über das Einzellinien- und Viellinienspektrum des Quecksilbers. Phys. Rev. (2) **9**, 378, 1917. Zusammenhang von Serien mit kritischen Potentialen; Einfluß der Dichte des Elektronenstromes auf die Bogenentladung bei niederen Spannungen.

(96) Mohler, F. L. u. Foote, P. D. Ionisations- und Resonanzpotential in N_2, O_2, H_2. Journ. opt. Soc. Amer. **4**, 49, 1920; Phys. Rev. (2) **15**, 555, 1920. Erste Energieverluste N_2 8,18 Volt (λ 1492,8; 1494,8), O_2 7,91 Volt, H_2 10,4 Volt. Keine Rücksicht auf Zweiatomigkeit der Moleküle.

(97) Mohler, F. L., Foote, P. D. u. Strinson, H. F. Ionisations- und Resonanzpotential für Elektronen in Dämpfen von Blei und Calcium. Phys. Rev. (2) **14**, 534, 1920. Pb 1,26 (λ 10291), 7,93 (Ion.), Ca 1,90 (1,5 S—2 p_2 ber. 1,877), 2,85 (1,5 S—2 P ber. 2,915), 6,01 (Ion.; 1,5 S 2027 ber. 6,081) Volt.

(98) Mohler, F. L. u. Foote, P. D. Elektronenströme in nicht metallischen Dämpfen. Phys. Rev. (2) **15**, 321, 1920. Phosphor, Jod und Schwefel zeigen Resonanzpotential und Ionisierung.

(99) Nesturch, K. F. Über die Wahrscheinlichkeit der Ionisation und Strahlung von Gasmolekülen durch Elektronenstoßerregung. Phil. Mag. **30**, 244, 1915. Annahme, Elektronen einer Geschwindigkeit könnten je nach Art des Stoßes auf Moleküle entweder Strahlung oder Ionisation bewirken.

(100) Newman. Die kritische Geschwindigkeit von Elektronen in Hg. Phil. Mag. **30**, 753, 1914. Bei 4,9 Volt eine sehr schwache Ionisation beobachtet (zweifellos sekundär!).

Digitized by Google

(101) Paschen, F. Absorption und Resonanz monochromatischer Strahlung. Ann. d. Phys. **45**, 625, 1914. Helium λ 1,03 μ ist eine echte Resonanzlinie des angeregten Helium II (Heliumserie). Quantitativer Energieumsatz von erregender Strahlung in erregte Strahlung.

(102) Pawlow. Ionisation des Hg bei 4,9 Voltstößen. Proc. Roy. Soc. (A) **90**, 398. 1914.

(103) Piwnikiewicz, H. Experimentelles zur Lumineszenz und Ionisation des Hg-Dampfes. Krak. Anz. (A) 1914, S. 319. (Original war nicht zugänglich.)

(104) Rau, H. Anregungsenergien von Serienlinien. Würzb. Ber. 1914. Quecksilber und Helium.

(105) Rentschler, H. C. Resonanz und Ionisierungspotentiale für Elektronen in einatomigen Gasen Argon, Neon, Helium. Phys. Rev. (2) **13**, 297; **14**, 503, 1920. Oberflächliche Arbeit. Findet nur im Argon Strahlungserregung bei $\sim$ 12 Volt, in Helium überhaupt kein Resonanzpotential.

(106) Richardson, O. W. u. Bazzoni, C. B. Beobachtungen über die Erregung der Heliumspektren. Nature **98**, 5, 1916. Qualitative Versuche über das Auftreten verschiedener Serien.

(107) —— Experimente mit Elektronenströmen in verschiedenen Gasen und Hg-Dampf. Phil. Mag. (6) **32**, 426, 1916.

(108) —— Die Grenzfrequenzen in den Spektren von He, H_2 und Hg im äußersten Ultraviolett. Phil. Mag. (6) **34**, 285, 1917. He $\sim$ 420, $H_2 \sim$ 900, Hg $\sim$ 1100 Å.-E.

(109) Sanford, F. Notiz über die Beziehung zwischen Ionisierungspotential und Atomladung. Phys. Rev. (2) **9**, 575, 1917. Lineare Beziehung zwischen V_J und positiver Ladung Q, welche gleich $2{,}95 \times 10^{-12} \sqrt{\lambda}$ gesetzt ist, wo λ die Grenzwelle des Atomspektrums.

(110) Stark, J. Zur Deutung des Schwellenwertes der kinetischen Energie bei Erregung der Lichtemission durch Stoß. Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 42, 1916. Versuch zur Deutung der Franck-Hertzschen Versuche ohne Quantentheorie.

(111) —— Emission eines kontinuierlichen Spektrums bei Anlagerung eines Elektrons an ein positives Ion. Ann. d. Phys. (4) **52**, 255, 1917.

(112) —— Erfahrung und Bohrsche Theorie der Wasserstoffspektren. Ann. d. Phys. **54**, 111, 1918.

(113) Steubing, W. Fluoreszenz und Ionisierung des Hg-Dampfes. Phys. ZS. **10**, 787, 1910.

(114) —— Die Entstehung des Jodbandenspektrums und seine Lage nach der Quantentheorie. ZS. f. Phys. **1**, 426, 1920. $h\nu_\infty$ = Energie der Bornschen Zerlegungswärme, d. h. Dissoziation + Ionisationsarbeit.

(115) Smyth, H. D. Strahlungspotentiale in Stickstoff. Phil. Mag. **39**, 409, 1919.

(116) Stead, G. u. Gossling, B. G. Über die relative Bestimmung von Ionisationspotentialen in Glühkathodenröhren. Phil. Mag. **40**, 413, 1920. Methode wie Bazzoni: Abweichung vom $V^{3/2}$-Gesetz bei Beginn der Ionisierung, Hg 10,8, Ar 12,5, H_2 15,0, CO 15,0, N_2 17,2, He 20,8 Volt.

(117) Strutt, R. J. Erregung von Licht bei Rekombination. Proc. Roy. Soc. (A) **91**, 92, 1914.

Digitized by Google

(118) Strutt, G. J. Resonanzerregung von Natriumdampf. Proc. Roy. Soc. (A) **92**, 511, 1914. Durch Na 3313 wird auch 5890 und 5896 erregt.

(119) —— Dauer des Nachleuchtens elektrischer Entladungen in Gasen und Dämpfen. Proc. Roy. Soc. **94**, 88, 1917. Vgl. Child, Phil. Mag. **37**, 61, 1919 (Nr. 13).

(120) —— Eine Untersuchung über das durch Fluoreszenz angeregte Linienspektrum des Natriums. Nature **103**, 359, 1919; Roy. Soc. London, 19. Juni 1919. λ 3303 erregt Strahlung von 3303 und 5890; 5896.

(121) Tate, J. T. Hg-Dampfspektrum bei niederen Spannungen in Beziehung zur Ionisierungsspannung. Phys. Rev. **7**, 686, 1916. Bei 4,9 Volt keine Ionisation. Ionisationspotential (10,0 ± 0,3 Volt), dabei Emission des Viellinienspektrums.

(122) —— Der Durchgang langsamer Elektronen durch Hg-Dampf und die Ionisierungsspannung des Quecksilbers. Phys. Rev. (2) **10**, 81, 1917. 4,9 Volt nur 2537-Strahlung. (10,0 ± 0,3) Ionisation + Viellinienspektrum.

(123) Tate, J. T. u. Foote, P. D. Resonanz- und Ionisationspotential für Elektronen in Natriumdampf. Journ. Wash. Acad. **7**, 517, 1918.

(124) —— Resonanz- und Ionisationspotentiale für Elektronen in metallischen Dämpfen. Phil. Mag. **36**, 64, 1918. Enthält auch eine vollständige Zusammenstellung aller früheren Untersuchungen.

(125) Wellish, E. M. Freie Elektronen in Gasen. Phil. Mag. **31**, 186, 1916. Auch zur Bildung eines negativen Ions durch Zusammenstoß und Anlagerung eines neutralen Moleküls mit einem Elektron muß gleichfalls eine kritische Geschwindigkeit beider gegeneinander vorhanden sein.

(126) Wilson, W. Quantentheorie der Strahlung in Linienspektren. Phil. Mag. **29**, 795, 1915. Versuch, die Serien mit der ersten Planckschen Theorie darzustellen.

(127) Wood, R. W. Resonanzstrahlung von Na-Dampf. Phil. Mag. **10**, 513, 1905.

(128) Wood, R. W. u. Dunoyer, L. Resonanzstrahlung von Na-Dampf. Phil. Mag. **27**, 1018, 1914.

(129) Wood, R. W. u. Guthrie. Absorption in Magnesiumdampf. Astrophys. Journ. **39**, 211, 1909. Ultraviolette Absorptions-(Haupt-)Serie.

(130) Wood, R. W. u. Kimura, M. Zerstreuung und reguläre Reflexion von Licht durch ein absorbierendes Gas. Phil. Mag. **32**, 329, 1916. Sehr dichter Hg-Dampf reflektiert regulär wie eine metallische Haut.

(131) Wood, R. W. u. Mohler. Resonanzstrahlung des Na-Dampfes erregt durch eine der beiden D-Linien. Phys. Rev. **11**, 70, 1918; Phil. Mag. **37**, 456, 1919. Wechselseitige Erregung von D_1 und D_2 durch D_1 oder D_2.

(132) Wood, R. W. u. Okano, S. Das Ionisierungspotential des Natriumdampfes. Phil. Mag. (6) **34**, 177, 1917. Bei 0,5 Volt gelbes Licht, bei 2,3 Volt alle andere Linien (Austrittsgeschwindigkeit der Glühelektronen?).

(133) Williams, E. H. u. Kunz, J. Lichtelektrischer Effekt von Alkalidämpfen und eine neue h-Bestimmung. Phys. Rev. (2) **15**, 550, 1920. Ankündigung einer Untersuchung, ob bei $\nu = \frac{\varepsilon V_J}{h}$ ein Dampf ionisiert wird.

Digitized by Google

IV.

Die Erregung des kontinuierlichen Röntgenstrahlenspektrums.

Literaturverzeichnis auf S. 79.

1. Wechselbeziehungen zwischen Elektronengeschwindigkeit und Röntgenstrahlenfrequenz.

Natur und Erzeugung der Röntgenstrahlen. Die von W. C. Röntgen im Jahre 1895 entdeckten X-Strahlen (Röntgenstrahlen) sind elektromagnetische Strahlen von höherer Frequenz (kleinerer Wellenlänge) als die elektromagnetischen Strahlen des sichtbaren und ultravioletten Spektralgebietes. Ihre periodische, transversale Wellennatur war schon lange als wahrscheinlich angenommen, wenn auch ein direkter Nachweis bis 1911/12 fehlte, so daß sich bis zu dieser Zeit auch eine korpuskulare Theorie der Röntgenstrahlen halten konnte.

Röntgenstrahlen entstehen, wenn bewegte Elektronen (Kathodenstrahlen) auf Materie fallen. Die Röntgenlichtemission kann also als die Umkehrung der lichtelektrischen Elektronenemission angesehen werden. Die qualitative Analyse der Röntgenstrahlen hatte ergeben, daß bei der Bremsung bewegter Elektronen (oder Kathodenstrahlen) in Materie zwei verschiedene Arten von Röntgenstrahlen entstehen können, solche, deren Eigenschaften nur von der Geschwindigkeit der auffallenden Elektronen abhängig sind, und solche, deren Auftreten zwar an eine Mindestgeschwindigkeit der Elektronen gebunden, welche aber, gleichwie die Eigenschaften der erregten Strahlen, charakteristisch für die unter dem Elektronenstoß emittierende Substanz sind. Die Charakterisierung der Röntgenstrahlen erfolgte — neben ihrer Polarisation — durch ihre Fähigkeit, Materie verschieden leicht zu durchdringen. Strahlen großer Durchdringungsfähigkeit wurden „hart", Strahlen geringer Durchdringungsfähigkeit „weich" genannt.

Komplexität der Röntgenstrahlen: Kontinuierliches Spektrum und Linienspektrum. Die Emission von Röntgenstrahlung wird stets beobachtet, wenn schnelle Elektronen gebremst werden, weshalb sie auch „Bremsstrahlung" genannt wurde. Sie stellt ein kontinuierliches Spektrum dar. Die für die Bremssubstanz (das Material der „Antikathode") charakteristischen Strahlen werden aber erst bei einer bestimmten, für jedes Material charakteristischen Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen erzeugt. Sie heißen „charakteristische" oder „Fluoreszenz"-Strahlung und stellen im Gegensatz zu der kontinuierlichen Bremsstrahlung ein Linienspektrum dar. Der Parallelismus mit der Erregung der Lichtelektronen

Digitized by Google

ist also sehr weitgehend: der Erzeugung der kontinuierlichen Röntgenstrahlen zunehmender Härte (Frequenz) mit wachsender Geschwindigkeit der erregenden Elektronen entspricht die Emission von Lichtelektronen wachsender Austrittsgeschwindigkeit bei zunehmender Frequenz der erregenden Strahlung (normaler lichtelektrischer Effekt). Die bei einer bestimmten Elektronengeschwindigkeit einsetzende charakteristische Röntgenstrahlung entspricht dem von ganz bestimmten, für jedes Metall typischen, Frequenzen erregtem selektiven lichtelektrischen Effekt.

Sekundäre Elektronenemission. Wie Lichtstrahlen die lichtelektrische Elektronenemission hervorrufen, so bewirken auch die wesensgleichen Röntgenstrahlen beim Auftreten auf Materie eine sekundäre Elektronenemission (E. Dorn). Wir werden beim lichtelektrischen Effekt finden, daß die Geschwindigkeit dieser „Lichtelektronen" nur eine Funktion der erregenden Frequenz ist, und daß diese quantitativ durch die Einsteinsche Gleichung $h\nu = \varepsilon V + p$ gegeben ist. Diese Quantenbeziehung soll auch für die viel höheren Frequenzen der Röntgenstrahlen gelten. Untersuchungen hierüber liegen allerdings nur sehr spärlich vor, Messungen von hinreichender Genauigkeit für eine Prüfung des verallgemeinerten Einsteinschen Gesetzes überhaupt noch nicht. Versuche von Kang-Fu-Hu und von Dadourian bei langen Wellen, die das Gesetz $V = \frac{h\nu}{\varepsilon}$ bestätigen, scheinen nicht als endgültig zu betrachten zu sein. Doch auch die qualitativen Ergebnisse sind schon von Bedeutung: die Geschwindigkeit der durch Röntgenstrahlen erregten sekundären Elektronen ist von der gleichen Größe wie die Geschwindigkeit der primären Elektronen, welchen diese Röntgenstrahlen ihre Entstehung verdankten. Berechnet man aus der Einsteinschen Gleichung in der für das Hochfrequenzspektrum ausreichenden abgekürzten Form $h\nu = \varepsilon V$ aus der Geschwindigkeit der sekundären Elektronen die Frequenz der Röntgenstrahlen, so kommt man zu einer Größenordnung für die Röntgenstrahlenwellenlängen von 10 — 0,1 Å.-E. Das ist aber auch die Wellenlänge, welche man anderweitig als wahrscheinlich angenommen hatte.

Wiens Frequenzbeziehung (63). Die Umkehrung der Einsteinschen lichtelektrischen Gleichung — Erregung der Frequenz ν durch Elektronen der Voltgeschwindigkeit V — haben zuerst W. Wien und J. Stark (46) auf die Röntgenstrahlen angewendet. Der Sinn dieser Anwendung war eine reine Frequenzbeziehung, d. h. die Energie des gebremsten Elektrons, $^1/_2 \mu v^2 \doteq \varepsilon V$, bestimmt die Frequenz der erregten Röntgenstrahlen. Der Energieumsatz der gesamten Kathodenstrahlenenergie in Röntgenstrahlenenergie ist eine ganz andere Frage, er beträgt, wie aus direkten bolometrischen Energiemessungen folgt, nur etwa 0,2 Proz.

Digitized by Google

Wellenlänge der Röntgenstrahlen. Diese Frequenzbeziehung war in ihrer qualitativen Aussage als gültig erkannt: mit größerer Kathodenstrahlgeschwindigkeit wächst die Härte (also die Frequenz) der erregten Röntgenstrahlung. Als es aber auch gelang, die Röntgenwellenlängen mit Präzision zu messen, war hier der gegebene Weg gefunden, die Quantengleichung mit höchster Genauigkeit zu prüfen, die Plancksche Konstante aus einer Präzisionsmessung zu bestimmen und einen Einblick in den Akt der Emission der Röntgenstrahlen zu gewinnen. Die Wege zu diesem überaus wichtigen Forschungsgebiet wurden durch die Entdeckung von Laue, Friedrich und Knipping geebnet. Die kurz vor dieser Entdeckung an Keilspaltaufnahmen mit Röntgenstrahlen (Walter und Pohl) durch P. P. Koch (23) nachgewiesene Beugung der Röntgenstrahlen wurde durch die Lauesche Idee, das Raumgitter der Kristalle als Beugungsgitter für Röntgenstrahlen zu verwenden, sichergestellt und zu einer Messung der Wellenlänge der Röntgenstrahlen ausgebaut. W. H. und W. L. Bragg (7) gelang dann der nächste, für die experimentelle Verwendung der Laueschen Entdeckung bedeutungsvolle Schritt: die Trennung der allgemeinen kontinuierlichen Röntgenstrahlung von der charakteristischen Linienemission durch Abänderung der Laueschen Durchstrahlungsmethode in die Reflexionsmethode. Damit war das Rüstzeug gegeben, im Hochfrequenzspektrum nach gleichen theoretischen und experimentellen Methoden wie im optischen Wellenbereich Spektralanalyse und Spektrometrie zu betreiben.

2. Das Quantengesetz der Erregung der X-Strahlen.

Das Quantengesetz. Wir behandeln im folgenden die Untersuchungen, welche zur Prüfung der Einsteinschen Gleichung über den Zusammenhang von Wellenlänge der emittierten kontinuierlichen Röntgenstrahlung und der Energie der erregenden Kathodenstrahlung geführt haben. Das Gesetz lautet:

Die bei einem Entladungspotential V emittierte Frequenz des kontinuierlichen Spektrums ist gegeben durch:

$$\nu = \frac{\varepsilon V_{\min}}{h} = \frac{\mu v^2}{2h}.$$

Hierin bedeutet ν die Frequenz, welche von Kathodenstrahlen der Masse μ und der Geschwindigkeit v cm.sec^{-1} erregt werden. Mißt man, wie allgemein üblich, die Geschwindigkeit der Elektronen durch die Spannung V, welche sie beschleunigt, so nennt man $V_{\min}$ auch Minimumpotential, d. h. also das niedrigste zur Emission einer Frequenz ν erforderliche Beschleunigungspotential.

Digitized by Google

Existenz des kontinuierlichen Röntgenspektrums. Der zu erwartenden monochromatischen Emission der Frequenz ν, welche durch $h\nu = \varepsilon V$ gegeben ist $\left(\text{oder der Wellenlänge } \lambda = \frac{h \cdot e}{\varepsilon V}\right)$, steht der experimentelle Befund gegenüber: es wird ein kontinuierliches Spektrum mit einer scharfen kurzwelligen Grenze emittiert. Wir werden sehen, daß die Wellenlänge dieser Grenze es ist, für welche das Einsteinsche Gesetz gültig ist. Daß die Emission des kontinuierlichen Spektrums statt der einen Frequenz nicht auf eine Inhomogenität des Kathodenstrahlenbündels zurückgeführt werden kann, wird später diskutiert werden. So müssen wir das Einsteinsche Gesetz in die Form fassen: Die höchste, bei einem Entladungspotential V emittierte Frequenz (oder die kürzeste Wellenlänge) des kontinuierlichen Spektrums ist gegeben durch den Ansatz $\nu_{max} = \frac{\varepsilon \cdot V_{min}}{h}$. Der sichere experimentelle Nachweis der Existenz eines kontinuierlichen Röntgenspektrums stammt von M. de Broglie (9), Moseley und Darwin (36) und bei sicher homogener Kathodenstrahlgeschwindigkeit von E. Wagner (49). Indirekt war seine Existenz durch die Lauediagramme bewiesen, wie S. 62 näher auszuführen ist.

Experimentell sind also zu lösen die Aufgaben exakter Wellenlängenmessung und exakter Spannungsmessung.

3. Experimentelles.

Wellenlängenmessung. Grundlegend für die Wellenlängenmessung im Hochfrequenzspektrum ist der Nachweis der Interferenz von Röntgenstrahlen von Laue, Friedrich und Knipping nach Durchgang durch das Raumgitter von Kristallen. Zur spektroskopischen Untersuchung und Durchmessung des Röntgenspektrums ist die Methode dagegen nicht geeignet. Denn aus dem auf den Kristall auffallenden Wellenlängengemisch werden aus geometrischen Gründen nur solche Wellenlängen abgebeugt, welche in bestimmten Beziehungen zur Kristallstruktur stehen. In dem Interferenzbild des Raumgitters sind daher nur ganz bestimmte Wellenlängen enthalten, die aus dem gesamten Spektrum herausgenommen sind, während die anderen ungetrennt hindurchtreten.

Reflexionsmethode von Bragg. Die die Spektroskopie der Röntgenstrahlen begründende Untersuchung stammt von W. H. und W. L. Bragg. Sie stützt sich auf die Lauesche Entdeckung und benutzt ebenfalls das Raumgitter des Kristalls als Analysator. Aber der Kristall wird nicht durchstrahlt, sondern die zu analysierende Strahlung wird vom Kristall reflektiert. Der Vorteil der Braggschen Methode gegenüber der von

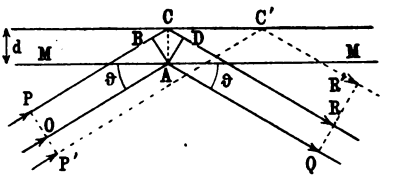
Digitized by Google

Laue für die Spektroskopie der Röntgenstrahlen beruht in der Verwendung der selektiven Reflexion, dagegen für die Analyse der Kristalle in der Verwendung der Linienspektren anstatt des kontinuierlichen Spektrums.

Das Prinzip sei an dem einfachsten Fall abgeleitet. Die Bausteine eines Kristalls sind nicht die Moleküle, sondern Atome, oder richtiger Ionen. Ein NaCl-Kristall besteht aus Na^+- und Cl^--Ionen, welche so geordnet sind, daß auf ein Na^+ in allen Koordinatenrichtungen ein Cl^-, und ebenso auf ein Cl^- in allen Richtungen ein Na^+ folgt. Der Abstand aller Ionen untereinander ist für einen regulären Kristallkubus der gleiche. Hieraus folgt eine Anordnung in untereinander und zueinander gleichartigen „Netzebenen".

Der Abstand der gleichartigen Ionen sei a, die Gitterkonstante $d = \frac{a}{2}$, d. h. also der Abstand der Netzebenen. In der Fig. 18 seien E_1 und E_2 zwei aufeinanderfolgende Netzebenen mit dem Abstand d. Zwei parallel gedachte Röntgenstrahlen $P_1 O$ der Wellenlänge λ fallen unter dem Winkel ϑ gegen die Netzebene auf. O werde bei A reflektiert nach Q, P bei C nach R. Der Winkel ϑ sei so gewählt, daß das Einfallslot in A mit dem in C zusammenfällt. Wenn sich die reflektierten Strahlen $R_1 Q$ verstärken sollen, so müssen sie in Phase sein, d. h. ihr Gangunterschied muß λ oder ein ganzes Vielfaches $n\lambda$ betragen; der Gangunterschied ist $CB + CD$, also in d und ϑ ausgedrückt $2 d \sin \alpha$.

Fig. 18.



Berechnung von Wellenlänge und Gitterkonstante. Für das Zustandekommen eines Reflexionsmaximums in der Wellenfläche gilt also die Beziehung

$$2 d \sin \alpha = n \lambda.$$

Die ganze Zahl n gibt — genau wie in der Optik des Gitters — die Ordnung des Reflexionsspektrums an. Die Messung einer Wellenlänge des Röntgenstrahlspektrums ist also ermöglicht, wenn der Netzebenenabstand bestimmt werden kann. Wir hatten im Würfel eines aus zwei Atomen $A_1 A_2$ bestehenden Kristalls eine regelmäßige kubische Anordnung der gleichartigen Atome angenommen, derart, daß die beiden Atomsysteme ineinandergreifen, daß der Abstand der ungleichen Atome voneinander, der Abstand der Netzebenen, $d = \frac{a}{2}$ wird. Denkt man sich jedes Atom als Mittelpunkt eines Würfels mit der Kantenlänge d, so füllt die Gesamtheit dieser Würfel den Kristallraum vollständig aus. Zwei aneinanderliegende Würfel enthalten also im Raume $2 d^3$ im ganzen ein Atom A_1 und ein Atom A_2. Die Dichte des Kristalls sei σ, bestimmt durch den Quotienten $\frac{\text{Masse der Atome}}{\text{Volumen}}$; die Masse des Atoms ist gegeben durch das Produkt aus Atomgewicht und

Digitized by Google

Masse des Wasserstoffatoms, oder den Quotienten aus Atomgewicht und Loschmidtscher Zahl L. Sind die Atomgewichte A_1 und A_2, so folgt

$$\sigma = \frac{A_1 + A_2}{L} \cdot \frac{1}{2\,d^3}.$$

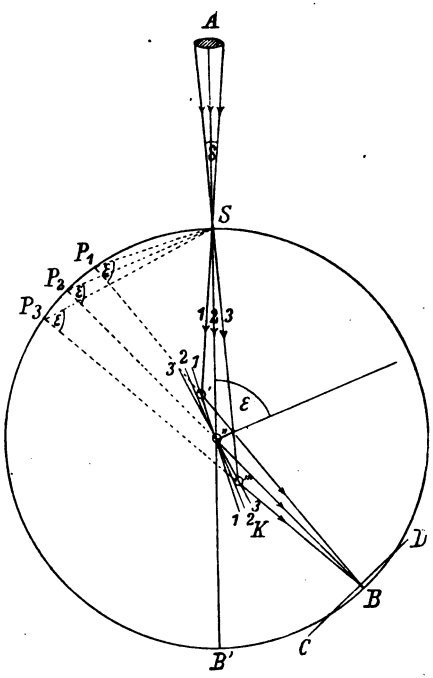
Die Loschmidtsche Zahl L ist gegeben durch die Faradaysche Konstante des elektrochemischen Äquivalents F und die Größe des Elementarquantums ε: $L = \frac{F}{\varepsilon}$. So ergibt sich der Abstand der Netzebenen, oder, optisch gesprochen, die Gitterkonstante des Kristalls zu

$$d = \sqrt[3]{\frac{A_1 + A_2}{2} \cdot \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{\varepsilon}{F}}.$$

Die Bestimmung von d ist mit hoher Genauigkeit möglich, da alle Größen sehr genau bestimmbar und ihre Fehler prozentual nur mit dem dritten Teil eingehen. Für einen Steinsalz-(NaCl-) Kristall ergibt die Rechnung aus

$A_{Na} = 23{,}00;$
$A_{Cl} = 35{,}46;$
$\sigma = 2{,}164;$
$F = 9649{,}5;$
$\varepsilon = 4{,}774 \times 10^{-10};$
$d = 2{,}814 \times 10^{-8}$ cm.

Fig. 19.



Der „Glanzwinkel". Die Wellenlängenbestimmung ist also zurückgeführt auf die Messung des Winkels α, der gewöhnlich „glanzierender Winkel", „Glanzwinkel" oder auch „streifender Winkel" genannt wird; die Wellenlänge ist für einen gegebenen Kristall proportional dem Sinus dieses Winkels. Es ist so die Möglichkeit gegeben, zur Untersuchung eines bestimmten Wellenlängenbereichs einen Kristall mit solcher Gitterkonstante auszuwählen, daß die Glanzwinkel mit genügender Sicherheit gemessen werden können. Die Gitterkonstante anderer Kristalle läßt sich durch Messung mit einer bekannten Wellenlänge stets auf den sehr sicheren d-Wert der Steinsalzgitterkonstante zurückführen.

Digitized by Google

Röntgenspektrometer. Drehkristall. Fig. 19 gibt eine schematische Zeichnung des Röntgenspektrometers. Um gleichzeitig eine photographische Aufnahme des gesamten Spektrums zu erhalten, haben W. H. und W. L. Bragg und M. de Broglie die Methode des Drehkristalls eingeführt: Der Kristall wird langsam um eine durch seine Oberfläche gehende Achse um einen gewissen Winkel hin und her gedreht. Hierin liegt erst die volle Ausnutzung der Reflexionsmethode. Durch die auf diese Weise kontinuierliche Änderung der Glanzwinkel wird die auffallende Röntgenstrahlung spektral zerlegt, jede Wellenlänge auf einer anderen Stelle des passend gebogenen (s. u.) Films abgebildet. Diese Drehmethode bringt den weiteren Vorteil mit sich, daß der Einfluß zufälliger Mißbildungen in der Kristallstruktur weitgehend herabgesetzt wird. Dies ist von Wichtigkeit, da die Methode die Konstanz des Raumgitters über den Reflexionsbereich als erste Grundlage voraussetzt. Ist dieses an einer Stelle gestört, so würde dieses auch zu einer fehlerhaften Wellenlängenmessung führen, wenn nicht, wie in der Drehkristallmethode, der einfallende Strahl über ein größeres Stück der Oberfläche hin- und hergeführt wird.

Hierbei bringen nämlich immer andere Kristallbereiche die gleiche Wellenlänge zur Reflexion, die reflektierten Strahlen gleicher Welle treffen sich aber wegen einer besonderen fokussierenden Eigenschaft dieses Reflexionsvorganges in einem Punkte der photographischen Platte (E. Wagner). In der Fig. 19 fällt ein Röntgenstrahlbündel der kleinen Öffnung δ durch den Spalt S auf den Kristall K. Der Strahl 2 (SO'') trifft den Kristall in der Achse unter dem Einfallswinkel ε. Er habe die Welle $\lambda = 2d \sin \varepsilon$, so daß er nach Punkt B der photographischen Platte CD reflektiert wird. Wird der Kristall nun in die Lage 1 gedreht, so wendet der Punkt, welcher wieder die gleiche Wellenlänge λ reflektieren kann, nach O', also wird in ihm SO' reflektiert, und zwar ebenfalls nach B. Und das gleiche gilt für die Stellung 3 des Kristalls und den Strahl SO'''. Der Beweis für diese Fokussierung ist geometrisch einfach zu führen. Wir beschreiben den Kreis mit Radius SO'' um O''. P_1, P_2, P_3 sind dann die Spiegelbilder des Spaltes S für die Kristallstellungen 1, 2, 3. Die Winkel S, P, B sind gleiche Peripheriewinkel über dem Bogen SB, und zwar gleich ε, da z. B. $\sphericalangle SP_2B$ gleich dem halben Zentriwinkel über dem gleichen Bogen $SB = 2\varepsilon$ ist. So kann B als das monochromatische Bild von S bezeichnet werden. Und es ist ersichtlich, daß für alle anderen in AS enthaltenen Wellenlängen monochromatische Bilder auf dem Kreise SBP liegen müssen, welcher den Radius Spalt—Kristall = Kristall—Film hat, auf welchen also der Film zu legen ist. (Nähere Angaben s. E. Wagner.) Die Breite des Spaltbildes B ist bei Anwendung der fokussierenden Methode — Entfernung Spalt—Kristall = Kristall—Film — gleich der Breite des Spaltes S.

Ist also die Kristalloberfläche fehlerfrei, so treffen sich alle reflektierten Strahlen gleicher Wellenlänge in einem Punkt. Ein Fehler an der einen oder anderen Stelle des Kristalls wird so in der Spektrallinie höchstens in Unschärfe, nicht mehr aber in falscher Lage oder Unterteilung der Linien sich bemerkbar machen. Darüber hinaus wird auch die Unsicher-

Digitized by Google

heit in der Wellenlängenbestimmung infolge von Kristallfehlern dadurch noch verringert, daß sich bei Bezugsmessungen auf verschiedene Wellenlängen die Fehler herausheben. Gerade hier kommt am deutlichsten der Vorteil gegenüber der Methode mit stehendem Kristall und Strahlungsbündel größerer Öffnung zur Geltung: auch diese Methoden geben ein Spektrum, aber die einzelnen Wellen werden an verschiedenen Stellen der Kristalloberfläche reflektiert; infolgedessen machen sich die Kristallfehler nicht nur bei direkten, sondern auch bei vergleichenden Wellenlängenmessungen geltend.

Die Intensitätsmessungen. Einer qualitativen Untersuchung des Röntgenspektrums leistet die photographische Methode gute Dienste.

Jedoch ist ihr Anwendungsbereich dadurch beschränkt, daß unterhalb einer bestimmten Wellenlänge die selektive Absorption des Silbers und des Broms einsetzt, also zweier Bestandteile der photographischen Emulsion. Hierdurch werden die Intensitätsverhältnisse unkontrollierbar verzerrt: im Gebiet des Einsetzens der selektiven Absorption gab die sehr scharfe Kante schon zu Trugschlüssen Veranlassung. Bevorzugt wird wohl die photographische Methode zur Untersuchung der Linienemissionsspektren, weil die integrierende Eigenschaft der Platte auch sehr schwache Emissionen zu ermitteln gestattet. Zur genauen Wellenlängenmessung intensiver Linienemission dürfte die Ionisationsmethode aber nicht hinter der photographischen Methode zurückstehen. Sie steht zur photographischen Methode in der Röntgenspektrographie im selben Verhältnis wie die bolometrische Methode zur Photographie bei der optischen (besonders langwelligen) Spektrographie.

Die Ionisationsmethode wird zur quantitativen Intensitätsmessung im Röntgenspektrum verwendet. Hierzu wird die Öffnung einer „Ionisierungskammer“ K (ev. verschlossen durch irgend eine sehr dünne, nur wenig absorbierende Folie aus Aluminium, Celluloid oder dergleichen Substanzen aus Atomen kleinen Atomgewichts) in den reflektierten Strahl gebracht.

Die technische Ausführung der Messungen ist die gleiche wie bei der Verwendung eines Bolometers zu Spektralmessungen statt der photographischen Platte. Zur Messung der Aufladung der isolierten Platte der Ionisationskammer hat sich das Wilsonsche „geneigte“ Blättchenelektrometer bewährt. Die Schaltung ist aus der Zeichnung der prinzipiellen Meßanordnung zu ersehen. Über die Empfindlichkeit eines Wilsonelektrometers s. S. 73.

Auf einen Punkt muß noch hingewiesen werden: Während z. B. bei den Wärmestrahlungsmessungen die emittierte Energie quantitativ in Energiemaß, z. B. g-cal sec^{-1}, gemessen wird, sind entsprechende Messungsmethoden für die Röntgenstrahlen noch nicht ausgearbeitet. Die durch Röntgenstrahlen erzeugte Ionisation von Gasen ist in gewissen Grenzen der Intensität der Strahlung proportional zu setzen, wenn die Wellenlänge konstant gehalten wird. Bei Messungen in verschiedenen Wellenlängenbereichen fehlt aber die Kenntnis der quantitativen Beziehung zwischen Ionisationsfähigkeit und Wellenlänge bei gleicher absorbierter

Digitized by Google

Energie. Nicht einmal die Einhaltung dieser Bedingung der gleichen absorbierten Energie ist möglich. Für harte Strahlen müssen zu hinreichender Absorption und Ionisierung sehr lange — bis 75 cm z. B. bei Hull und Rice (21) — Ionisierungskammern verwendet werden. Wir müssen uns deshalb mit der Aufnahme von Ionisationskurven statt Energiekurven begnügen und dabei im Auge behalten, daß man vor allem bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Energie von der Wellenlänge noch Änderungen erfahren kann, die Kurvenform also nur mit Vorsicht als Grundlage für jede theoretische Spekulation dienen kann.

Nochmals sei auf besondere Vorsicht hingewiesen bei Schlüssen aus photographischen Aufnahmen des Röntgenspektrums. Schlüsse sind bei dieser Methode aus dem Schwärzungsverlauf, also durch Photometrierung der Platten zu ziehen. Die Schwärzung wird aber wesentlich modifiziert durch die selektive Absorption der Röntgenstrahlen im Silber und Brom, die sogenannten Absorptionsbandkanten, ferner das noch unbekannte Verhalten der Platte bei sehr schwachen Röntgenlichtintensitäten.

Sensibilisierung der Empfänger. Die oben erwähnte erhöhte Schwärzung der photographischen Platte durch selektive Absorption wird bei der Ionisierungsmessung vielfach zur Steigerung der Empfindlichkeit benutzt, indem die Ionisierungskammer mit einer absorbierenden Substanz gefüllt wird. So erhöht z. B. die Füllung mit Jodmethyl (bzw. Brommethyl) die Empfindlichkeit im Gebiet der selektiven Absorption des Jods (bzw. des Broms) sehr bedeutend. Die Ionisierungskammer ist also sensibilisierbar für verschiedene Spektralbereiche. Es ist hierbei zu beachten, daß Vergleiche zwischen Messungen mit und ohne „Sensibilisator", desgleichen zwischen Messungen bei kleineren und größeren Wellenlängen als der Sensibilisatorabsportionskante nicht ohne weiteres gestattet sind; solche Vergleiche haben schon zu falschen Schlüssen geführt.

Hochspannung und deren Messung. Für Präzisionsbestimmungen sind Hochspannungsbatterien hinreichender Kapazität zum Betrieb der Röhren allen anderen Spannungserzeugern wegen der Konstanz der Spannung vorzuziehen.

In zweiter Linie kommen Influenzmaschinen in Betracht; als Meßinstrument Thomsons absoluter Elektrometer oder Multizellularelektrometer. Für qualitative Versuche werden Wechselstromtransformatoren und Induktorien mit Gleichrichtern verwendet. Die vielfach angegebene „Parallelfunkenstrecke" gibt im allgemeinen nur einen angenäherten Wert für die Spannung, oft nur eine Schätzungsmöglichkeit [s. Diskussion Dessauer-Lilienfeld (15, 34, 35)].

Vorbildliche Justierungs- und Kontrollmethoden für die experimentellen Anordnungen hat E. Wagner (53) angegeben.

Die Absorptionsanalyse. Eine beschränkt anwendbare indirekte Wellenmessung stellt die Absorptionsmethode dar.

Digitized by Google

Zwischen Röntgenröhre und Ionisierungskammer werden ohne spektrale Zerlegung der Strahlung so lange zunehmende Dicken eines Metalles eingeschaltet, bis der Absorptionskoeffizient konstant wird. Dann ist die Strahlung praktisch frei von längeren Wellen als den härtesten in der Strahlung vorhandenen. Diese ist also praktisch monochromatisch isolierbar bei sehr scharfem Anstieg der Energiekurve. Aus diesem Absorptionskoeffizienten berechnet sich nach empirischer Gleichung die kürzeste Wellenlänge zu $\lambda = \sqrt[2,7]{\frac{\mu}{a}}$ (a die Absorptionskonstante des Filtermaterials). Diese Methode gibt leicht durch zwei Fehlerquellen falsche Wellenwerte. Ist in der zu analysierenden Strahlung schon die charakteristische (K-) Strahlung der Antikathode enthalten, so überwiegt deren Intensität das kontinuierliche hochfrequentere Spektrum so sehr, daß ein der Wellenlänge der charakteristischen Strahlung entsprechender konstanter Absorptionskoeffizient vorgetäuscht wird. Dasselbe tritt ein, wenn die kürzeste Wellenlänge jenseits der selektiven Absorptionsstelle des Filtermaterials liegt.

4. Prüfung des Quantengesetzes.

Vergleich mit dem Gesetz der Wärmestrahlung: Isochromaten, Isothermen, Isopotentiale. Die Fragestellung bei der Prüfung des Einsteinschen Gesetzes im Hochfrequenzspektrum gleicht durchaus der bei der Prüfung des Planckschen Gesetzes der Wärmestrahlung. Der Methode der Isochromaten, d. h. der Messung der Strahlungsenergie des schwarzen Körpers als Funktion der Temperatur bei konstanter Wellenlänge entspricht die Bestimmung der Röntgenstrahlenenergie als Funktion des Entladungspotentials (der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen) bei konstanter Wellenlänge: wir behalten hierfür die Bezeichnung Isochromaten bei. Den Isothermenkurven der Wärmestrahlung, also der Abhängigkeit der Energie von der Wellenlänge bei konstanter Temperatur, entsprechen die Isopotentialkurven im Hochfrequenzspektrum, also die Änderung der Energie der Röntgenstrahlen mit der Wellenlänge bei konstantem Entladungspotential, die Energieverteilung im Spektrum. Beide Methoden sind im kontinuierlichen Hochfrequenzspektrum mit hoher Präzision ausgeführt.

Kontinuierliches Spektrum. Die Existenz eines kontinuierlichen Spektrums der Röntgenstrahlen war, wie schon bemerkt, indirekt von Laue, direkt von Broglie und Moseley-Darwin nachgewiesen worden. Den ersten indirekten experimentellen Beweis für die Existenz eines kontinuierlichen Röntgenspektrums geben die Laueschen Interferenzdiagramme. Die oben für die selektive Richtungsreflexion an Kristalloberflächen skizzierten Überlegungen gelten nämlich in ganz gleicher Weise auch für den Fall, daß ein Röntgenstrahlbündel einen Kristall durchstrahlt: die Reflexion einer Wellenlänge λ an einer Schar paralleler Netzebenen ist nämlich nur möglich, wenn die Beziehung zwischen Gitterkonstante d und Wellenlänge λ besteht:

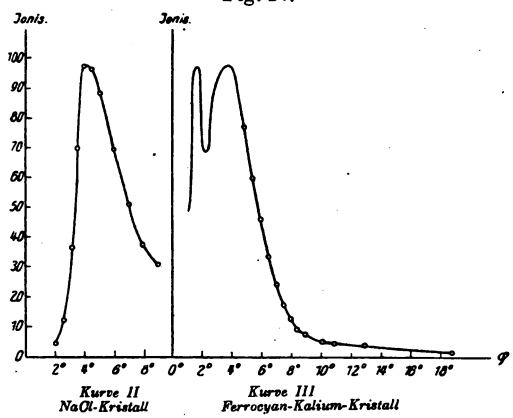
$$n\lambda = 2d \sin \alpha.$$

Digitized by Google

Da nun bei jeder Orientierung des Kristalls zum Primärstrahl und für alle Kristalle ein Laue-Diagramm erhalten wird, so müssen auch alle möglichen Wellenlängen in der primären Strahlung vorhanden sein. Gleichzeitig sieht man hier klar den Fortschritt der Reflexionsmethode für die Analyse der Röntgenstrahlen, besonders für die Messung der Energieverteilung im Spektrum. Wollte man mit Laues Methode eine Röntgenstrahlung analysieren, so müßte für jede Orientierung des Kristalls zum Primärstrahl eine Aufnahme gemacht und wegen der verschiedenen Durchdringungsdichten die Absorption in dem Kristall berücksichtigt werden. Bei der Braggschen Methode erhält man für alle gewünschten Orientierungen (gegeben durch den Winkel α) alle Wellenlängen in einem Spektrum. Dazu findet die Reflexion an einer äußeren Kristallfläche statt, so daß die Absorptionskorrektion von kleinerer Größenordnung wird.

Kurzwellige Grenze: Moseley und Darwin, Duane und Hunt. Die ersten Anzeichen für den von dem Einsteinschen Gesetz geforderten scharfen

Fig. 20.

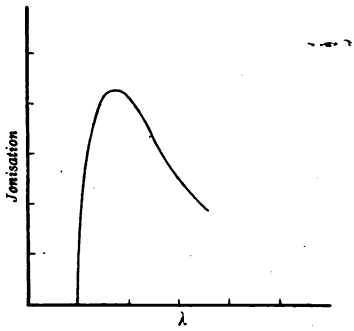


Einfall der Isopotentialkurve des kontinuierlichen Spektrums bei kurzen Wellen in die Abszissenachse (Wellenlängen) gaben — gleichzeitig mit dem Nachweis des kontinuierlichen Spektrums — die Untersuchungen von Moseley und Darwin (36). In der Fig. 20 sind als Abszisse die den Wellenlängen proportionalen Reflexionswinkel („glanzierende Winkel") des als Reflexionsgitter benutzten Steinsalzkristalles aufgetragen, als Ordinate relative Ionisationswerte. Noch besser zeigt sich die scharfe Begrenzung in einer Isopotentialkurve (Fig. 21) von Duane und Hunt (17) (Abszisse Wellenlänge in Ångström-Einheiten).

Digitized by Google

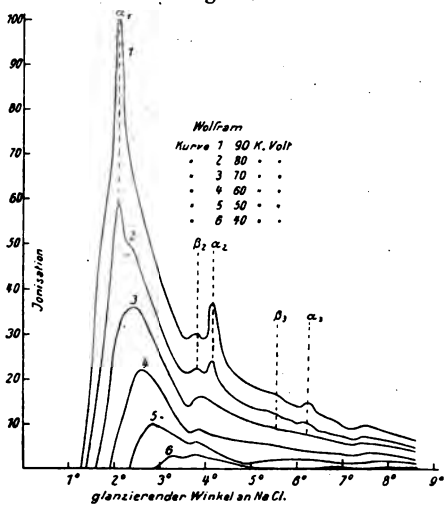
Der wesentlich steilere Verlauf der letzten Kurve ist durch konstante Hochspannung erzielt, während Induktor und Unterbrecher — wie sie Moseley und Darwin zur Verfügung standen — für diese Untersuchungen nicht ausreichen, da sie keine konstante definierte Spannung liefern.

Fig. 21.



Schließlich wird durch Fig. 22 eine ganze Reihe von Isopotentialkurven bei verschiedenen Entladungspotentialen gegeben. Der Verlauf der Kurven von langen Wellen bis zum Maximum erinnert sehr an die Strahlungsisothermen des schwarzen Körpers bei verschiedenen Temperaturen. Der kurzwellige Abfall der Kurven ist dagegen prinzipiell anders: statt des asymptotischen Einfalls der Isothermen in die Wellenlängenabszissen zeigen die Isopotentiale einen scharfen Einfall. Ein weiteres Novum gegenüber dem Wärmestrahlungsspektrum sind die Diskontinuitäten der Kurve: es sind die über die kontinuierliche („weiße") Röntgenstrahlung überlagerten und an Intensität größeren charakteristischen („farbigen") Strahlen, das Linienspektrum der Antikathode. Die Ordinaten in den Isopotentialkurven sind die durch die Strahlen erzeugten Ionisationsströme, es sind also relative Werte der Energie, zu deren Umrechnung in Energiewerte die Beziehung zwischen Absorption, Ionisierungsvermögen, Frequenz und Intensität noch unbekannt ist.

Fig. 22.



Das Duane-Huntsche Verschiebungsgesetz der Isopotentiale. Das Ergebnis dieser Bestimmungen der Isopotentialkurven war die Entdeckung der strengen Gültigkeit eines Verschiebungsgesetzes: mit wachsendem Entladungspotential V nimmt die kleinste emittierte Wellenlänge λ_{min} ab in dem Maße, daß

$$V \times \lambda_{min} = \text{Konstans.}$$

Digitized by Google

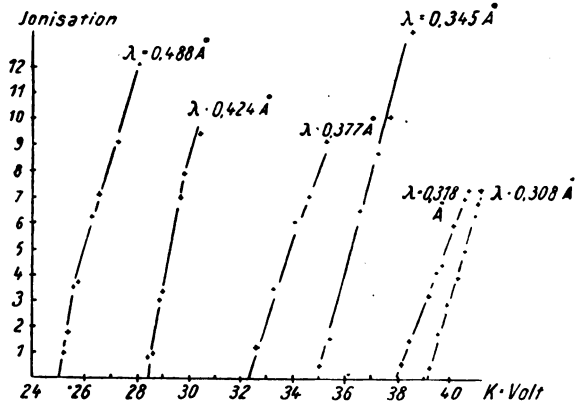
Die Bestimmung der Wellenlänge λ setzt nach den obigen Berechnungen die Kenntnis des elektrischen Elementarquantums ε voraus. Wir nehmen den Millikanschen ε-Wert $4{,}774 \times 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten. Hiermit ergibt sich die Konstante des Verschiebungsgesetzes aus den besten Versuchen von Duane-Hunt zu rund

$$\lambda_{\min} V = 12300 \text{ (Å.-E.} \times \text{Volt)},$$

d. h. wenn λ in Ångström-Einheiten (1 Å.-E. $= 10^{-8}$ cm) und V in Volt gemessen ist.

Das Verschiebungsgesetz der Isochromaten. Ein ganz entsprechendes Verschiebungsgesetz lieferten auch die Messungen an Isochromaten. Die folgende Fig. 23 [Duane und Hunt] gibt relative Intensitätswerte

Fig. 23.



für Wellenlängen zwischen 0,308 und 0,488 Å.-E. als Funktion des Entladungspotentials der Röntgenröhre, also der Geschwindigkeit der erregenden Elektronen. Die Wellenlänge wird mittels eines Braggschen Spektrometers (Reflexionskristall) aus dem kontinuierlichen Röntgenspektrum isoliert. Der Einfall der geraden Isochromaten in die Voltabszisse ist absolut scharf. Zur Erregung einer bestimmten Wellenlänge λ oder Frequenz ν ist eine Mindestspannung $V_{\min}$ (Minimumpotential) erforderlich, das Produkt beider ist eine von Wellenlänge und Potential — und wie später noch hervorzuheben ist, u. a. auch von dem Material der Antikathode — unabhängige Konstante:

$$V_{\min} \times \lambda = \text{Konstans.}$$

Die nach beiden Methoden für die Konstante erhaltenen numerischen Werte stimmen auf wenige Promille — die Fehlergrenze bei den Isopotentialen ist größer als bei den Isochromaten — überein.

Digitized by Google

Die Gültigkeit der Verschiebungsgesetze für die Strahlungserregung des kontinuierlichen Spektrums im Hochfrequenzspektralgebiet wurde bewiesen als unabhängig von der Spannung, dem Material der Antikathode, der Art und der Gasfüllung der Röntgenröhre.

5. Der universelle Charakter des Quantengesetzes.

Unabhängigkeit von der Spannung. Messungen hoher Genauigkeit sind ausgeführt von:

Behnken (2)	zwischen	20000	und	58000	Volt,
Blake u. Duane (3, 4, 5)	„	20000	„	40000	„
Duane-Hunt (17) . . .	„	25000	„	40000	„
A. Müller (37, 38, 39) .	„	14000	„	38000	„
Wagner (53)	„	4600	„	10600	„
Webster (58, 59, 60) . .	„	20000	„	40000	„

Niederere Spannungen als 4600 sind wenig geeignet wegen der geringen Intensität der Strahlung [ihre Abnahme mit der Spannung ist aus der Isopotentialkurvenserie von Hull und Rice, Fig. 22 (21), zu ersehen]. Allzu hohe Spannungen sind gleichfalls unbrauchbar wegen der Schwierigkeit ihrer Messung, der unvermeidlichen Verluste z. B. durch Ausstrahlung von Spitzen und der Inkonstanz von Influenzmaschinen. Aber sorgfältige qualitative Messungen zeigen auch für höchste Spannungen ein proportional zur Entladungsspannung fortschreitendes Wachsen des Spektrums nach kleinen Frequenzen. Solche Messungen mit spektraler Zerlegung der Strahlen sind von Hull (20), Hull und Rice (photographische und Ionisationsmethode) und neuerdings von Dessauer und Back (16) (Ionisationsmethode) ausgeführt bis zu Entladungspotentialen von 150000 Volt bzw. 200000 bis 300000 Volt (D. u. B.).

Abweichungen von der Gültigkeit der Verschiebungsgesetze mit wachsender Spannung hatten Rutherford, Barnes und Richardson (41) gefunden; sie gingen bis zu 175000 Volt, aber auch schon über 40000 Volt zeigten sich systematische Abweichungen: statt weiter abzunehmen entsprechend dem Verschiebungsgesetz, blieb bei wachsender Spannung die Minimumwellenlänge konstant. Die Erklärung hierfür liegt, wie zuerst E. Wagner nachgewiesen hat, in der Methode: statt Wellenlängen zu isolieren oder zu messen, wird nach der Absorptionsmethode die Gesamtstrahlung analysiert: durch allmähliche Vergrößerung einer absorbierenden Aluminiumschicht wird schließlich ein von weiterwachsender Filterdicke unabhängiger Absorptionskoeffizient μ gefunden und dann aus dem empirischen Absorptionsgesetz $\bar{\mu} = a\lambda^{2,7}$ die kürzeste Wellenlänge bestimmt. Statt einer mit wachsender Spannung abnehmender Grenzwellenlänge ergab sich eine von der Spannung unabhängige Wellenlänge von $\lambda = 0{,}17$ Å.-E. Dies ist aber die Wellenlänge der kürzesten Linie der K-Serie des Wolframs, des benutzten Antikathodenmaterials, ihre überragende Intensität — wachsend noch mit zunehmender Spannung — verdeckte die geringe Intensität der höheren Frequenzen des kontinuierlichen Spektrums.

Digitized by Google

Daß auch bei Entladungspotentialen, welche kleiner als zur Erregung der K-Linien erforderlich sind, Abweichungen gefunden wurden, muß wohl daran liegen, daß die Absorptionsmethode wegen des sehr steilen Anstiegs des kurzwelligen Teiles der Isopotentialkurve überhaupt leicht zu langwellige Grenzwerte gibt. Denn die von Rutherford bei Isopotentialmessungen mit 40 000 Volt mit der Absorptionsmethode gefundenen Abweichungen erhielt Webster (60) bei gleicher Spannung und spektral isolierter monochromatischer Strahlung nicht. Auch Rutherford konnte später seine ersten Ergebnisse berichtigen.

Im Gebiet höherer Minimumwellenlängen, in denen die spektrale Methode wegen zu geringer Strahlungsintensität versagt (Entladungspotential von 2500 Volt), wies C. D. Miller (40) mit der Absorptionsmethode die Gültigkeit der Quantenbeziehung nach. An der Unabhängigkeit der Quantengleichung vom Entladungspotential ist daher nicht zu zweifeln.

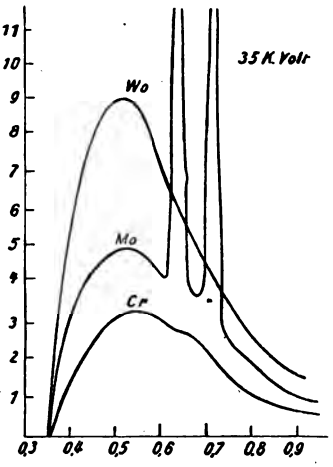
Fehlerquellen im Minimumpotential. Noch nach anderen Gesichtspunkten ist die Bestimmung der Erregungsspannung zu diskutieren: Die Elektronengeschwindigkeit wird bei gasgefüllten Röntgenröhren eine kleinere sein können, als der Entladungsspannung entspricht, da die Elektronen durch Zusammenstöße mit Gasmolekülen Energieverluste erleiden. Wir werden nachher sehen, daß diese zwar vorhanden, aber kleiner sind, als daß sie die Ergebnisse beeinflussen. Weitere Möglichkeiten für eine Differenz zwischen wirksamer Voltgeschwindigkeit und Entladungspotential sind durch das Auftreten von Oberflächenladungen auf der Antikathode, das Vorhandensein von Kontaktpotentialdifferenzen und durch die Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen, die sich zur gemessenen Voltgeschwindigkeit addiert, bedingt. Die Oberflächenladungen (Doppelschichten), welche größere Werte annehmen können, werden die wirksame Voltgeschwindigkeit im ganzen nicht beeinflussen, da einer Hemmung auf der einen Seite einer Doppelschicht ein entsprechender Energiezuwachs auf der anderen Seite entspricht. Die beiden anderen Fehlerquellen sind vorhanden, aber so klein, daß auch sie das Ergebnis kaum zu beeinflussen vermögen: Die Kontaktpotentialdifferenzen und die Austrittsgeschwindigkeiten betragen höchstens 1 bis 5 Volt.

Die Unabhängigkeit vom Material ist durch Messungen an Antikathoden aus Platin, Wolfram, Rhodium, Silber, Kupfer, Nickel, Kohle, also Elementen mit Atomgewichten zwischen 195 und 12, bewiesen, und Legierungen Messing, Silber-Blei. Besonders schön ist die Unabhängigkeit des Minimumpotentials vom Material der Antikathode von C. T. Ulrey (48) gezeigt worden, der Isopotentiale (bei 35 000 Volt gleichgerichtete Transformatorspannung) für die Metalle Chrom, Nickel, Molybdän, Wolfram, Palladium und Platin so aufnahm, daß alle sechs Metalle durch Drehung der Antikathode der Reihe nach in das Kathodenstrahlbündel einer

Digitized by Google

Coolidgeröhre gebracht werden konnten. Die Fig. 24 gibt drei der aufgenommenen Kurven: Die Minimumwellenlänge ergibt sich zu 0,36 Å.-E., also — entsprechend 35000 Volt — die Duane-Huntsche Konstante $\lambda_{\min} V = 12600$ (Å.-E. × Volt), in ausreichender Übereinstimmung mit dem besten Wert 12300. Die steilen Diskontinuitäten in der Molybdänkurve stellen die *K*-Linienstrahlung dar. Wir werden nachher auf diese Fig. 24 noch verweisen, welche die Unabhängigkeit der Minimumwellenlänge von der Lage zur Linienstrahlung ebenfalls beweist.

Fig. 24.



Gasfreie und gasgefüllte Röhren. Auch ein Einfluß der Art der Röntgenröhre ist nicht vorhanden. Die mit gasfreien Elektronenröhren (Coolidgeröhren) erhaltenen Ergebnisse stimmen überein mit den an gasgefüllten Röhren gewonnenen. Bei letzteren hat die Unabhängigkeit von der Gasfüllung (Luft und Wasserstoff) und dem Gasdruck E. Wagner (53) nachgewiesen.

Die Unabhängigkeit vom Gasdruck mußte gesondert untersucht werden, da die Möglichkeit besteht, daß die Kathodenstrahlen durch Zusammenstöße mit Gasmolekülen zwischen Kathode und Antikathode Energie verlieren: tatsächlich ergab sich bei sehr weiten Druckvariationen eine kleine Abnahme des Minimumpotentials mit abnehmendem Druck. Eine Möglichkeit, die Größe des Energieverlustes der Kathodenstrahlen zu schätzen, ist durch Versuche von Leithäuser [Ann. d. Phys. **15**, 283 (1904)] gegeben, welcher für 12000 Voltstrahlen in einer Aluminiumfolie von $1{,}8 \times 10^{-3}$ mm Dicke 16 Proz. Geschwindigkeitsverlust findet. Äquivalent der Luftschicht Kathode — Antikathode von 10 cm in Wagners Versuchen mit Gasröhren bei 0,02 mm Hg-Druck ist $\sim 10^{-6}$ mm Aluminium, also ist etwa $^1/_{2000}$ des Leithäuserschen Verlustwertes oder rund 1 Volt anzunehmen. Nach Lenard (31) ist für 10000 Voltstrahlen 3 Volt, für 5000 Voltstrahlen 6 Volt Verlust in Rechnung zu setzen, Größen, welche die Schärfe des Minimumpotentials zwar etwas verwischen werden, aber in einem nicht mehr meßbaren Betrage. Bei der reinen Elektronenröntgenröhre (Coolidgeröhre) fallen diese Fehlerquellen von selbst heraus.

Unabhängigkeit von der Betriebsart der Röhre. Nach Lilienfeld soll die spektrale Energieverteilung wie auch die kurzwellige Grenze des kontinuierlichen Spektrums u. a. von der Dichte des erregenden Kathoden-

Digitized by Google

strahlenbündels abhängig sein, was also der allgemeinen Gültigkeit des Quantengesetzes widersprechen würde. Wagner hat Kritik an diesen Untersuchungen geübt. Behnken (2) prüfte die Frage experimentell und kam zu den Ergebnissen: Das Quantengesetz gilt streng (maximale Fehlergrenze $\pm$ 2 Proz.) auch bei Betreiben der Coolidgeröhre mit sinusförmigem Wechselstrom (Spannungen 20000 bis 58000 Volt), wenn in dem $h\nu = \varepsilon V$ Ansatz für V der Scheitelwert der Betriebswechselspannung eingesetzt wird, bei Röhrenbelastungen zwischen 1 und 5 Milliampère. Auch die spektrale Energieverteilung, also für praktische Anwendungen die mittlere Röhrenhärte, ist unabhängig von der spezifischen Belastung des Brennflecks, wenn diese in Grenzen 1 bis 6 schwankt. Da z. B. Hull und Hull und Rice mit gleichgerichtetem Wechselstrom (Kondensator parallel zur Röhre), Wagner u. a. mit Akkumulatorengleichspannung arbeiteten, folgt, daß die Erregung des kontinuierlichen Spektrums unabhängig ist von der Art der Betriebsspannung. Ledoux ist aus umfangreichen Untersuchungen über diese Frage zum gleichen Ergebnis gekommen, auch eine Abhängigkeit der Grenze von der Frequenz der Betriebswechselspannung wurde nicht gefunden.

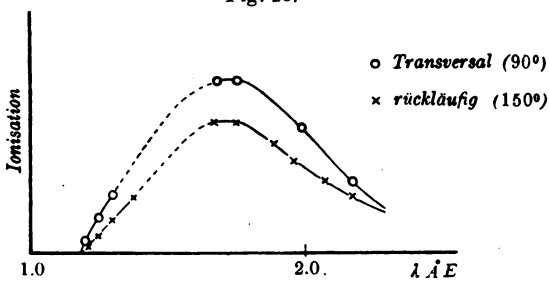
Unabhängigkeit von der Frequenz der Röntgenstrahlen. Diese Unabhängigkeit folgt allgemein schon aus der oben besprochenen Unabhängigkeit von der Entladungsspannung. Daß auch bei Wellenlängen, die kleiner sind als die kürzeste Emissionslinie, das Duane-Huntsche Verschiebungsgesetz gültig ist, hatten wir oben erwähnt. Dennoch ist die Frage von großer Bedeutung: Experimentell ist bekannt, daß bei Überschreitung der Anregungsspannung, welche die kurzwelligsten Röntgenspektrallinien, die K-Serie, zur Emission bringt, die Intensität dieser Linien außerordentlich zunimmt. Die hierzu erforderliche Energie muß zweifellos dem kontinuierlichen Spektrum entzogen werden. Andererseits sind beide Emissionsvorgänge — der des kontinuierlichen Spektrums und der des Linienspektrums — so grundverschiedener Art, daß die Feststellung eines energetischen Zusammenhangs ihrer Emissionen für die theoretische Deutung des ersteren — die Serien sind nach Bohrs Atommodell physikalisch klar — von großem Interesse wäre.

Beeinflussung des Minimumpotentials durch gleichzeitige Erregung der K-Serie. Daß eine Beeinflussung der Intensität des kontinuierlichen Spektrums längerer Wellen als die K-Serie nicht statthat, ist von E. Wagner (55) bewiesen. Ebenso ist das Minimumpotential für Wellen kleiner als die K-Serie durch letztere nicht beeinflußt. Der Abfall der Intensität des kurzwelligen kontinuierlichen Spektrums jenseits der K-Serie ist experimentell zwar gezeigt, doch sind auch Versuche beschrieben, welche beweisen dürften, daß mindestens ein recht erheblicher Betrag dieser

Digitized by Google

Intensitätsschwächung nicht auf die Übertragung von Energie von höheren Frequenzen auf die Linienemission zu setzen ist, sondern sekundären Ursprungs ist: Wellenlängen, welche kürzer sind als die K-Emissionslinien eines Elementes, werden in diesem stark absorbiert, sie liegen in der K-Absorptionsbandkante. Da nun die Antikathode meist so steht, daß die unter Winkeln kleiner als 90° emittierten Röntgenstrahlen zum Spektrometer zur Messung gelangen, werden diese bei nicht vollkommen ebener Antikathode in hervortretenden Unebenheiten partiell selektiv absorbiert. Wir haben hier die in physikalischen Untersuchungen und vor allem der medizinischen Anwendung der Röntgenstrahlen häufig zu Trugschlüssen führende Tatsache, daß die Durchdringungsfähigkeit der Strahlen mit abnehmender Wellenlänge für ein Material nur so lange wächst, als man nicht in das an die Erregungsgrenze einer Serie nach kurzen Wellen anschließende Absorptionsgebiet kommt. Hull (20) hat gezeigt, daß unter Austrittswinkeln, in welchen eine Absorption durch Oberflächenunebenheiten nicht eintreten kann, weder bei Wolfram noch bei Molybdän eine Intensitätsverminderung des fraglichen kontinuierlichen Spektralbereichs eintrat, dagegen in gleicher Weise wie bei streifendem Austritt dann, wenn dünnste Folien des betreffenden Materials in den Strahlengang eingeschaltet waren.

Fig. 25.



Webster (60) konnte diese Versuche vollkommen bestätigen. Fehlt hier auch noch die volle Klarheit, so ist eines doch sicher, daß die mögliche Rückwirkung der Emission der Linien auf die Emission des kontinuierlichen Spektrums nicht derart ist, daß die Gültigkeit des Duane-Huntschen Verschiebungsgesetzes beeinträchtigt, d. h. die Erregung des kurzwelligen kontinuierlichen Spektrums gestört wird. Wir verweisen hierfür auch auf die Isopotentialkurven von Ulrey (Fig. 24) und Webster (Fig. 29).

Der Einfluß des Winkels zwischen Einfallrichtung der Kathodenstrahlen und Emissionsrichtung der Röntgenstrahlen. Versuche von J. Stark und W. Friedrich hatten eine theoretische Aussage W. Wiens bestätigt,

Digitized by Google

daß die „Impulsbreite“ der Röntgenstrahlung von einem Minimum in der Bremsrichtung an zunehmen soll, d. h. daß die Wellenlänge mit zunehmendem Winkel zwischen Kathodenstrahlen- und Röntgenstrahlenrichtung zunehmen soll.

Versuche zur Prüfung dieser Frage mit spektraler Zerlegung der Strahlung sind von E. Wagner (54) und von G. Zecher (65) (auf Veranlassung von Wachsmuth) ausgeführt. Während ersterer in der zur Kathodenstrahlenrichtung senkrechten und rückwärts parallelen Richtung genau das gleiche Minimumpotential findet (z. B. für zwei verschiedene Wellenlängen die Anregungspotentiale 8000 und 8010 Volt, bzw. 9955 und 9955 Volt), erhält Zecher bei hohen Spannungen (über 80000 Volt) eine sehr wesentliche Abhängigkeit der kurzwelligen Grenze von dem Röntgenstrahlenemissionsazimut ganz im Sinne der Bremstheorie. Eine genaue Messung der Spannung war nicht möglich, so daß die Frage, in welcher Richtung die kurzwellige Grenze höher oder tiefer liegt als das Quantengesetz angibt, nicht zu entscheiden war. Ob die von Zecher gegebene Deutung des Dopplereffekts im Sinne der elektromagnetischen Bremstheorie berechtigt ist, muß, solange der Erregungsmechanismus nicht bekannt, dahingestellt bleiben. Die mit nicht spektraler Zerlegung ausgeführten älteren Versuche von Stark und von Friedrich sind auf jeden Fall mit Wagners Ergebnis, daß die spektrale Verteilung der Intensität vom Azimut abhängig ist, zu deuten. Fig. 25 gibt die in beiden Richtungen aufgenommenen Isopotentialkurven von Kupfer. Auch die zu anderen Zwecken angestellten, im vorhergehenden Abschnitt erwähnten Versuche von Hull und von Webster dürften die Unabhängigkeit der Minimumwellenlänge von der Richtung Kathodenstrahl—Röntgenstrahl beweisen.

6. Die Präzisionsbestimmung der Planckschen Konstanten h.

Verschiebungsgesetz und Quantenansatz. Die universelle Gültigkeit des Duane-Huntschen Verschiebungsgesetzes für die Erregung der Röntgenfrequenz ν durch Elektronen der Voltgeschwindigkeit V darf nach dem letzten Abschnitt als sicher erwiesen gelten. Nach Einsteins Gesetz ist nun die Konstante K des Duane-Huntschen Gesetzes festgelegt zu

$$\lambda V = K = \frac{h \cdot c}{\varepsilon} \quad \text{aus} \quad \varepsilon V = h\nu,$$

oder zahlenmäßig, wenn für h der aus anderen Beziehungen (z. B. Wärmestrahlungstheorie) ermittelte Zahlenwert $h =$ etwa $6{,}5 - 6{,}56 \times 10^{-27}$ erg. sec zugrunde gelegt wird, $K = 12270 - 12370$. Das ist der gleiche Wert wie der der experimentell gefundenen Konstanten

Digitized by Google

im Hunt-Duaneschen Verschiebungsgesetz. Die Konstante h ergibt sich also aus der Konstanten des Verschiebungsgesetzes K zu

$$h = K \cdot \frac{\varepsilon}{c}.$$

In K ist das Elementarquantum ε ebenfalls schon enthalten, nämlich — vgl. S. 58 — in der Bestimmung der Gitterkonstanten, also der Wellenlänge, und zwar als $\sqrt[3]{\varepsilon}$, also geht der Wert des Elementarquantums in der $^4/_3$ Potenz in den h-Wert ein.
Da der ε-Wert aber als recht genau festgelegt gelten darf*), so erkennt man, daß die Erregungsgrenze der Röntgenfrequenzen eine geeignete Methode zur Präzisionsbestimmung der Planckschen Konstanten h darstellt. Eine solche wurde von E. Wagner (53) ausgeführt.

Präzisionsmethode von E. Wagner (53). Natürlich stellt eine jede Untersuchung über das Verschiebungsgesetz auch eine Bestimmung der Planckschen Konstanten in Einsteins Gesetz dar. Unter „Präzisionsmessung" verstehen wir aber eine Untersuchung, in der alle Fehlerquellen berücksichtigt und alle beobachteten Erscheinungen aufgeklärt sind: Es gehört auch dazu, daß in der Beschreibung der Messung jede einzelne Maßnahme theoretisch und zahlenmäßig begründet, ihr Einfluß auf den Gang der Versuche durch Abänderungen derselben klargestellt und ausführlich dargestellt ist; kurz, der Leser muß sich aus der Beschreibung der Versuche ein Urteil über die Beweiskräftigkeit und die Sicherheit der Ergebnisse bilden können. Diesen Anforderungen genügt voll nur die experimentelle Untersuchung von E. Wagner, die als Präzisionsbestimmung von h ausgeführt ist und hier etwas eingehender beschrieben sei.
Wagner wählte, in Anlehnung an die Forschungen über das Strahlungsgesetz des schwarzen Körpers, die Methode der Isochromaten, und zwar bei niederer Entladungsspannung (entsprechend Strahlungstemperatur). Hiermit hat man den Vorteil konstanter und genau meßbarer Spannung und — entsprechend der großen Minimumwellenlänge — sicherer Messung des Reflexionswinkels. Die Schwierigkeit infolge der bei niederen Spannungen im ganzen geringeren Energie der Strahlen muß durch Verfeinerung der Meßinstrumente überwunden werden. So baut Wagner

*) Hält man an der Existenz des Elementarquantums fest, so muß man auch zugeben, daß der Millikansche Wert nur einen sehr geringen Fehler haben kann, da die in seiner Methode wesentlichste Schwierigkeit — das Fallgesetz — durch eine graphische Methode umgangen ist. Umgekehrt stellt die Übereinstimmung von K nach Duane-Hunt und K berechnet aus h (z. B. Wärmestrahlung) eine Bestätigung der Existenz des Elementarquantums dar, wie überhaupt in dem Ineinandergreifen der Ergebnisse verschiedenartiger Gebiete die sichere Fundierung der theoretischen Grundannahmen liegt.

Digitized by Google

ein empfindliches Elektrometer Wilsonscher Art, das mit der Ionisationskammer verbunden ist, und kann damit im Entladungsspannungsbereich von 4500 bis 10500 Volt bleiben.

Das Wilsonelektrometer oder „Kippelektrometer" besteht aus einem Metallkästchen $4 \times 4 \times 3$ cm mit zwei isolierten (Schwefel-) Einführungen, an der einen das Goldblättchen (3,5 cm lang), an der anderen eine (auf etwa 200 Volt) aufgeladene Platte. Durch Neigung des Gehäuses läßt sich verschiedene Empfindlichkeit einstellen, die bis zu 200 Skt pro Volt geht. Die Ablesung der Stellung des Goldblättchens erfolgt durch ein kleines Glasfenster mit Mikroskop und Okularmikrometer (für die genannte Empfindlichkeit 54 Skt pro 1 mm).

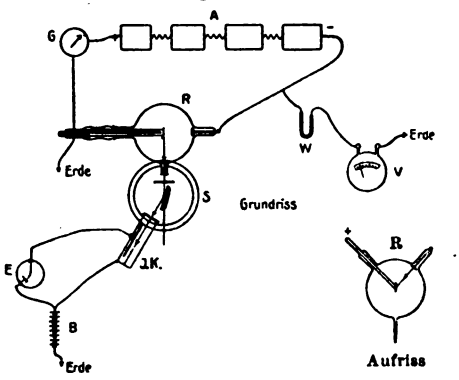
Die Spannung wurde von Akkumulatorenbatterien geliefert, gemessen mit elektrostatischen Voltmetern, an das Normalelement angeschlossen. Der Fehler ist zu höchstens 20 bis 30 Volt anzunehmen. Sprühverluste beginnen bereits bei 10000 Volt, die Isolation gegen Erde muß schon sehr sorgfältig geschehen. Hierin liegen für Präzisionsmessungen mit noch höheren Spannungen stets unterschätzte Fehlerquellen.

Die Wellenlängen lagen zwischen 1,1 und 2,7 Å.-E., welche Reflexionswinkeln an Sylvinkristallen (KCl) von 25 bis 10^0 entsprechen, die auf wenige Minuten genau zu messen waren. Zur Kontrolle wurde auch an das durch Siegbahn mit höchster Präzision gemessene Kupferlinienspektrum ($K_a \lambda = 1{,}5374$ Å.-E.) angeschlossen, aus welchem Grunde als Antikathode bei den sichersten Messungen Kupfer statt Platin verwendet wurde. K_a lag unter einem Reflexionswinkel von $14^0\,11'$, der exakt mit dem Siegbahnschen a übereinstimmt.

Als Röhren wurden Gasröhren unter dauernder Feinregulierung des Gasdruckes zur Konstanthaltung der Stromstärke benutzt.

Festlegung der Isochromaten. Die Fig. 26 gibt die Versuchsanordnung, die aus Hochspannungsbatterie B, Röntgenrohr R, Spektrometer S, Ionisationskammer IK besteht. G mißt den Strom durch die Röhre, V die Entladungsspannung, E die Aufladung der Platte der Ionisationskammer infolge der auf sie gebrachten Ionen, welche in IK durch den absorbierten Teil der einfallenden Röntgenstrahlung erzeugt und durch das Feld der 200 Volt auf die Platte gebracht werden. Der Versuch besteht bei einer Isochromatenmessung darin, daß für eine bestimmte Wellenlänge (also gemessene und konstant gehaltene Reflexionsstellung des Kristalls auf S) die Ionisation als Funktion der Entladungsspannung bei konstantem Röhrenstrom (G) und konstantem Gasdruck in R gemessen wird.

Fig. 26.

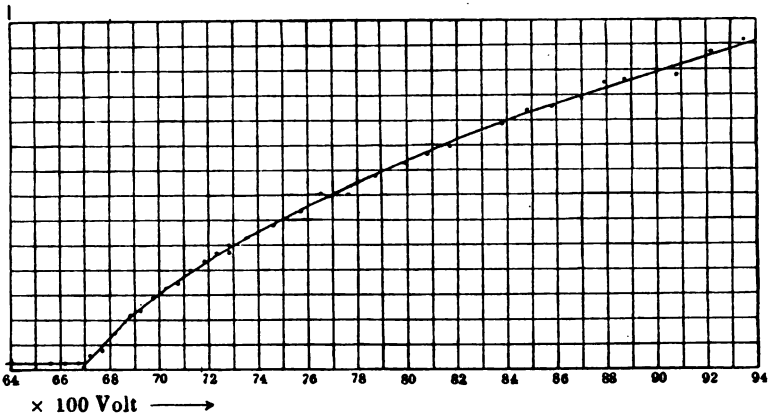


Digitized by Google

Ergebnisse. Die Fig. 27 und 28 zeigen zwei Wagnersche Isochromaten: die Fig. 27 in ihrem ganzen Verlauf, die Fig. 28 nur den Anfang. Man erkennt den außerordentlich scharfen Anstieg des ersten geradlinigen

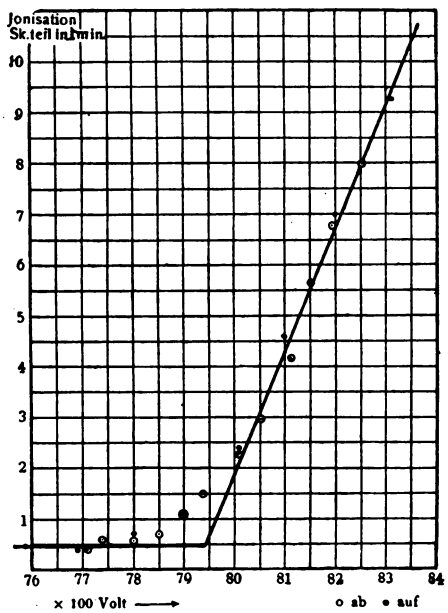
Ionisation

Fig. 27.



Teiles, welcher eine Bestimmung des Minimumpotentials mit einer Genauigkeit von 10 Volt zuließ. Die Abszissen der Figuren geben die in kleinen Sprüngen (50 bis 100 Volt) gesteigerten Entladungspotentiale, die Ordinate gibt die bei konstantem Reflexionswinkel gemessene Ionisierung (Aufladung des Elektrometers in Skalenteilen pro Minute). Die Punkte sind bei steigendem, die Kreise bei abnehmendem Potential gemessen. Eine plötzliche Zunahme der Ionisierung tritt also erst nach Überschreitung einer gewissen Minimalentladungsspannung ein.

Fig. 28.



Form der Isochromaten. Der Einfall der im ganzen gegen die Abszisse schwach konvex ansteigenden Geraden in ihrer rückwärtigen Verlängerung in die Abszisse ist sehr scharf. Hierdurch ist die Genauigkeit der Methode wesentlich bedingt

Digitized by Google

(z. B. im Gegensatz zu dem oft fast asymptotischen Einlaufen der Millikanschen lichtelektrischen Kurven, s. S. 99). Als Minimumpotential ist aber nicht die Spannung beim Schnittpunkt der Isochromate mit der Nullordinate, sondern mit dem schon unterhalb des Minimumpotentials vorhandenen Nullstrom zu nehmen. Dieser Nullstrom rührt weder von einer Erregung von Röntgenstrahlen der betreffenden Welle durch geringere Spannungen als das Minimumpotential her, noch von einer diffusen Strahlung, sondern von sekundärer Strahlung, erregt durch den primären Röntgenstrahl, z. B. am Kristall, er bringt also keinerlei Fehlerquelle. Wesentlich ist, daß auch das kurze Stück kontinuierlicher Übergangskrümmung des geradlinigen horizontalen in den geradlinig ansteigenden Teil restlos aufgeklärt wurde als Folge der Divergenz der auf den Kristall fallenden und an ihm reflektierten Strahlen, daß also auch hier keine Fehlerquelle liegt und so die gewählte Konstruktion des Schnittpunktes der beiden Isochromatenteile zur Bestimmung des Minimumpotentials als einwandfrei erkannt ist.

Größe der Planckschen Konstanten h. Aus zusammengehörigen Werten von Minimumpotential und Wellenlänge wurde mit dem Millikanschen ε-Wert $= 4{,}774 \times 10^{-10}$ und dem Wert der Lichtgeschwindigkeit 3×10^{10} cmsec^{-1} die Konstante h für jede Isochromate berechnet. Sie ergab sich als unabhängig von der Wellenlänge zu $(6{,}49 \pm 0{,}03) \times 10^{-27}$ ergsec, ein Wert, der nach endgültiger Eichung der Voltmeter und Anschluß an das Spannungsnormal der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt auf $6{,}53 \times 10^{-27}$ ergsec erhöht wurde mit einem Fehler von höchstens $\pm 0{,}01 \times 10^{-27}$. Diese Zahl stellt die sicherste Bestimmung der h-Konstanten dar, welche wir heute besitzen. Betreffs des Vergleichs mit anders bestimmten h-Werten sei auf Kap. VIII verwiesen. Hier seien noch die Resultate gegeben, welche aus anderen Versuchen über die Gültigkeit des experimentellen Duane-Huntschen Verschiebungsgesetzes oder des theoretischen Einstein-Wienschen Erregungsgesetzes für die Konstante h berechnet sind.

h-Bestimmungen anderer Forscher aus Isochromaten. Duane-Hunt (17): Coolidgeröhre mit Wolframantikathode. Isochromatenmethode; Ionisationsmethode. Hochspannungsbatterien 25000 bis 40000 Volt.

$$h \times 10^{27} = 6{,}55 \quad 6{,}48 \quad 6{,}45 \quad 6{,}49 \quad 6{,}52 \quad 6{,}50$$
$$\text{Mittel} = 6{,}50 \times 10^{-27} \text{ ergsec.}$$

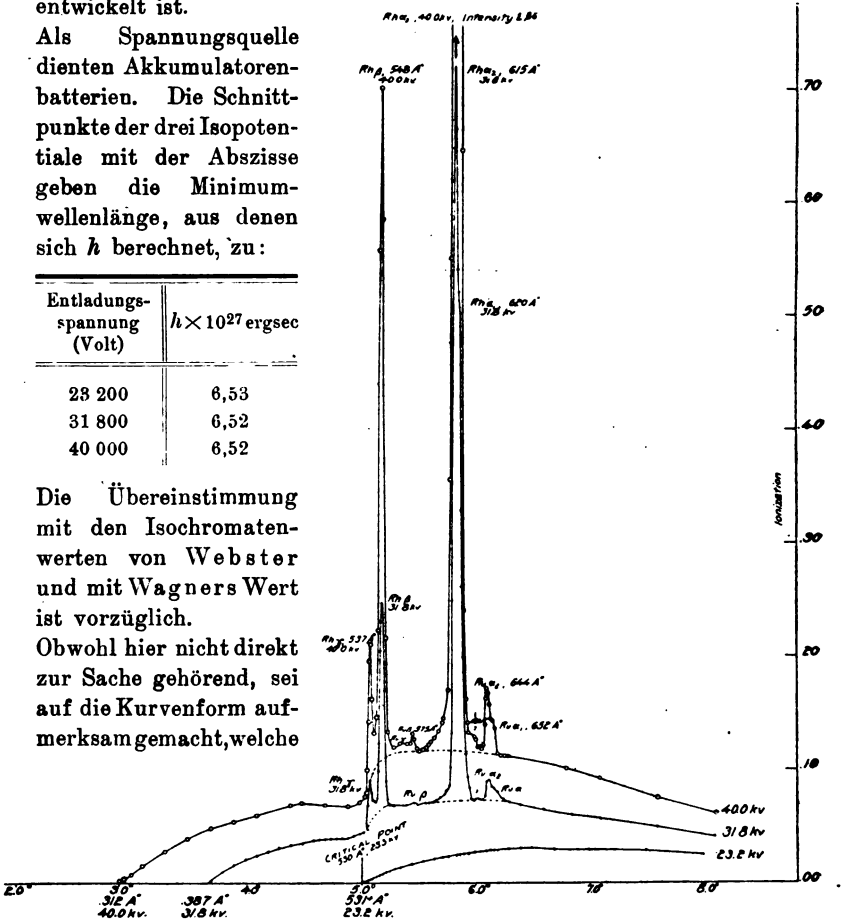
Webster (60): Coolidgeröhre mit Rhodiumantikathode. Hochspannungsbatterien 20000 bis 40000 Volt. Sichere Wellenlängen durch Anschluß an die Serienlinie des Rhodiums; Isochromatenmethode. $\lambda = 0{,}548 - 0{,}682$ Å.-E. Ionisationsmethode.

$$h \times 10^{27} = 6{,}52 \quad 6{,}55 \quad 6{,}57 \quad 6{,}49 \quad 6{,}51 \quad 6{,}55$$
$$\text{Mittel} = 6{,}53 \times 10^{-27} \text{ ergsec.}$$

Digitized by Google

h-Bestimmung aus Isopotentialen. D. L. Webster (60) hat auch eine besonders schöne Präzisionsbestimmung von h aus Isopotentialen mit der Ionisationsmethode ausgeführt. Wir geben seine Resultate in Fig. 29, weil sie ein Bild der hohen Vollkommenheit geben, zu welcher die Technik dieser Messungen schon entwickelt ist.

Fig. 29.



Entladungsspannung (Volt)	$h \times 10^{27}$ ergsec
23 200	6,53
31 800	6,52
40 000	6,52

Die Übereinstimmung mit den Isochromatenwerten von Webster und mit Wagners Wert ist vorzüglich.

Obwohl hier nicht direkt zur Sache gehörend, sei auf die Kurvenform aufmerksam gemacht, welche neben dem kontinuierlichen Spektrum das Linienspektrum der Antikathode (Rhodium Rh) gibt, aber auch in Diskontinuitäten der Energiekurven deutlich das Vorhandensein einer Verunreinigung (Ruthenium Ru) zeigt: also ein röntgenspektralanalytischer Nachweis!

Photographische Bestimmung von Isopotentialen. Webster (60) hat die gleichen Versuche auch mit der photographischen Methode ausgeführt. Um-

Digitized by Google

fangreichere Messungen mit dieser Methode stammen von A. Müller (37 bis 39). Das gesamte Spektrum einer Antikathode wird bei konstantem Entladungspotential photographiert, die kurzwellige Schwärzungsgrenze gibt die Minimumwellenlänge.

A. Müller: Gasrohr. Influenzmaschine. Photographische Registrierung der Emissionsgrenzen als Funktion des Entladungspotentials (Isopotentialmethode). λ-Messung gegen Kupferlinienspektrum.

Antikathode	Cu	Cu	Ag	Cu-Ag	Ag-Pb	Pb	Pb
Spannung Volt	18100	28100	14600	18100	18100	18100	20700
Minimumwellenlänge Å.-E.	0,682	0,421	0,862	0,693	0,700	0,683	0,592
$h \times 10^{27}$ erg.sec	6,57	6,29	6,69	6,67	6,74	6,58	6,50

Mittel $h = 6{,}57 \times 10^{-27}$ ergsec.

Die photographische Methode liefert wegen der Schwierigkeit, eine Schwärzungsgrenze genau zu bestimmen, weniger gleichmäßige Werte.

Anwendung des Quantengesetzes. Die Erregung sehr langwelliger Röntgenstrahlen durch langsame Elektronen ist verschiedentlich versucht worden, eine direkte Messung ihrer Wellenlängen spektrometrisch aber wegen der zu geringen Intensität und ihrer starken Absorbierbarkeit vorerst aussichtslos. Will man solche weiche Röntgenstrahlen dennoch zu Messungen heranziehen, so gibt das Quantengesetz die Möglichkeit, das kurzwellige Ende des durch langsame Elektronen von V Volt erregten Spektrums zu berechnen, da diese Wellenlänge durch den Wienschen Ansatz zu $\lambda = \frac{h \cdot c}{\varepsilon V}$ gegeben ist [z. B. Dember (13)].

7. Die Energie im kontinuierlichen Spektrum.

Nutzeffekt der Röntgenstrahlung. Wir hatten bereits darauf hingewiesen, daß Kathodenstrahlen einheitlicher Geschwindigkeit (wie einwandfrei zuerst von E. Wagner festgestellt) ein kontinuierliches Röntgenspektrum erzeugen. Vergleicht man die Gesamtenergie der Kathodenstrahlen $n \varepsilon V$ (n = Anzahl der Elektronen der Ladung ε und der Voltgeschwindigkeit V) mit der erregten Röntgenstrahlenenergie, so ergibt sich, daß nur ein sehr kleiner Bruchteil — wenige Promille — der erregenden Energie als hochfrequente Strahlung erscheint, also der Nutzeffekt als sehr klein. Das Äquivalent der restlichen Energie liegt in der Erwärmung der Antikathode und zum Teil wohl auch in der noch ungeklärten, nach Lilienfeld „blaugrauen Brennfleckstrahlung“ genannten Strahlung. Daß die Erwärmung primär durch Bremsung von Kathodenstrahlenenergie erfolgt, erscheint nach den sonstigen Erfahrungen über den

Digitized by Google

Zusammenstoß von Elektronen mit Materie wenig wahrscheinlich. Eher ist eine Erwärmung infolge Absorption von längerwelliger, in tieferen Schichten der Antikathode erregter Strahlung anzunehmen.

Gesamtenergie: Intensitätsverteilung, Abhängigkeit von der Spannung, Beziehung zur Atomzahl. Die typische Energie-Wellenlängenkurve ist aus früheren Figuren (z. B. Fig. 22) bekannt. Für die Wellenlänge, bei welcher das Maximum der Energie erscheint und die zugehörige Erregungspannung, gilt angenähert ein Gesetz $\lambda_{max}\sqrt{V} = \text{konst.}$ Wir dürfen hierin aber kein Analogon zu dem Wienschen Verschiebungsgesetz der Wärmestrahlung $\lambda_{max} \times T = \text{konst.}$ sehen. Das Maximum des Röntgenstrahlenspektrums ist mindestens als beeinflußt durch andere Faktoren anzusehen, so z. B. durch die Absorption in der Antikathode, die Absorption im Meßgefäß, die Art der „Energie"messung durch Ionisation statt direkter Energiemessungen.

Wird außer dem kontinuierlichen Spektrum auch das Linienspektrum erregt, so enthält dessen Energie den größten Teil der gesamten Röntgenstrahlenenergie (bei Erregung der L-Serie bis zu 60 Proz., die K-Serie enthält gar bis zu 80 Proz.). Die Intensität des kontinuierlichen Spektrums und der Serien wächst mit zunehmender Spannung, die Funktion ist nicht bekannt. Angenähert scheint für die Gesamtstrahlung $S = c\,V^2$ zu gelten, also wieder ein anderes Gesetz als für die Wärmestrahlung ($S = \sigma\,T^4$)*). Für verschiedene Antikathodenmaterialien verhalten sich die Intensitäten der Gesamtstrahlung bei gleicher Anregungsenergie angenähert proportional zu der Atomzahl (der Stellung im periodischen System). Die Energie-Wellenlängenkurve hat für alle Antikathodenmaterialien den gleichen Verlauf, besonders liegt das Maximum unabhängig vom Material an derselben Stelle. Hierüber liegen sehr exakte Messungen von Wagner (photographische Methode) und Ulrey (Ionisationsmethode) vor. Über entgegengesetzte Ergebnisse von G. Zecher siehe Notiz im Literaturverzeichnis unter (65). Wir haben diese Resultate hier zusammengestellt, obwohl spezielle quantentheoretische Fragen bei ihnen noch nicht aufgetreten sind. Der spezifisch quantenmäßige Vorgang ist die Erregung der Minimumwellenlänge im kontinuierlichen Spektrum bzw. die Absorptionsbandkante für das Linienspektrum. Dennoch sind die Intensitätsbetrachtungen insofern von Wichtigkeit, als aus ihnen sich Schlüsse über die Anregbarkeit von Röntgenstrahlung im Atom, vielleicht auch über den Bremsvorgang ziehen lassen, kurz die Fragen im Röntgengebiet zur Klärung zu bringen,

*) Ein Hinweis formaler Art: aus Vergleich $\lambda_{max}\,T = \text{konst.}$ und $\lambda_{max} \times \sqrt{V} = \text{konst.}$ folgt, daß $T \approx \sqrt{V}$ entspricht, aus $S = c\,V^2$ und $S = \sigma\,T^4$ folgt ebenfalls $T \approx \sqrt{V}$.

Digitized by Google

welche im optischen Spektrum in vorquantenzeitlicher Terminologie als „Frage nach der Zahl und Dämpfung der Emissionsträger“ bezeichnet wurden.

8. Zusammenfassung.

Kathodenstrahlen erregen bei ihrer Bremsung in Materie ein kontinuierliches Röntgenstrahlenspektrum mit scharf begrenztem kurzwelligen Ende. Diese Grenze ist nur abhängig von der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen, sie ist im besonderen unabhängig vom Material der Antikathode, von der Art der Röhre und vom Gasdruck in der Röhre. Die Wellenlänge der Grenze nimmt ab mit zunehmender Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen, also zunehmender Entladungsspannung, so daß das Produkt aus dieser und der Minimumwellenlänge eine Konstante. Aus ihr berechnet sich unter Zugrundelegung des Quantengesetzes für die Erregung der Minimumwellenlänge die universelle Plancksche Konstante h zu $6{,}53 \times 10^{-27}$ ergsec.

Literaturverzeichnis.

Die sehr umfangreiche Literatur über die Spektroskopie der Röntgenstrahlen und die Beziehungen zwischen optischen Serien und Röntgenspektren auf Grund des Bohrschen Atommodells nach Sommerfelds Theorie ist nicht berücksichtigt.

Zusammenfassende Bearbeitungen.

Marx, Handbuch der Radiologie Bd. V, Röntgenstrahlen von E. Marx. 1919.

Siegbahn, M. Bericht über die Röntgenspektren der chemischen Elemente. Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **13**, 296, 1916.

Wagner, E. Über Röntgenspektroskopie. Phys. ZS. **18**, 405, 432, 461, 488, 1917.

—— Bericht über das kontinuierliche Röntgenspektrum. Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **16**, 190, 1919.

Originalabhandlungen.

(1) Barkla, C, G. Röntgenstrahlen und Theorie der Strahlung. Proc. Roy. Soc. London (A) **92**, 501, 1916. Quanten als Einheit der Atomenergie, nicht der Strahlung.

(2) Behnken, H. Ein Beitrag zur Kenntnis des kontinuierlichen Röntgenspektrums. ZS. f. Phys. **8**, 48, 1920. Gültigkeit des Quantengesetzes bei Betrieb der Coolidge-Röhre mit Wechselstrom (50 ∼, 20 000 bis 58 000 Volt). Unabhängigkeit von der spezifischen Belastung des Brennflecks.

(3) Blake, F. C. u. Duane, W. Die Messung von h mit Röntgenstrahlen. Phys. Rev. (2) **9**, 568, 1917.

(4) —— Die Messung von h mit Röntgenstrahlen. Phys. Rev. (2) **10**, 93, 1917. Präzisionsmessung. Hochspannungsbatterie bis 40 000 Volt. Wellenlängen direkt aus Reflektionswinkel bestimmt, nicht auf Siegbahns Normale bezogen. $h = 6{,}507 - 6{,}559 \times 10^{-27}$.

Digitized by Google

(5) Blake, F. C. u. Duane, W. Die Messung von h mit Röntgenstrahlen. Phys. Rev. (2) **10**, 624, 1917. Korrektur an Spannungsmessung. $h = 6{,}555 \times 10^{-27}$ erg. sec.

(6) —— Die Hochfrequenzabsorptionsbanden einiger Elemente. Phys. Rev. (2) **10**, 98, 1917.

(7) Bragg, W. H. u. W. L. Grundlegende Arbeit über die Röntgenspektrometrie. Proc. Roy. Soc. (A) **88**, 428, 1913.

(8) Brainin, C. S. Eine experimentelle Untersuchung über die Gesamtemission von X-Strahlen von gewissen Metallen. Phys. Rev. (2) **10**, 461, 1917. Pt, W, Ag, Mo, Cu, Co 5000 bis 33 000 Volt Coolidge-Rohr.

(9) de Broglie, M. Spektroskopie der Röntgenstrahlen usw. C. R. **157**, 924, 1913; **158**, 177, 1914; Journ. d. Phys. **4**, 101, 265, 1914. Photographische Aufnahme des gesamten Spektrums mit Drehkristall. Nachweis der Existenz des kontinuierlichen Spektrums.

(10) —— Über die K-Absorptionsbandkante der Elemente für X-Strahlen und die Emission einer Coolidge-Röhre bei sehr kurzen Wellen. C. R. **163**, 87, 1916. h = Bestimmung.

(11) Dadourian, H. M. Erzeugung weicher X-Strahlen durch langsame Elektronen. Phys. Rev. (2) **9**, 503, 1917; **14**, 234, 1919. Elektronen von 20 bis 1000 Volt. Messung der Anzahl und der Geschwindigkeitsverteilung der von den Röntgenstrahlen erregten sekundären Elektronen. Elektronen aller Geschwindigkeit bis zu einer aus $V = \frac{h\nu}{\varepsilon}$ (ν Frequenz der erregenden Röntgenstrahlen) berechneten Grenze.

(12) Davis, Bergen. Wellenlängen-Energieverteilung im kontinuierlichen Röntgenstrahlenspektrum. Phys. Rev. (2) **9**, 64, 1917. Theorie: Impulsgesetz oder Quanten.

(13) Dember, H. Über die Erzeugung von Röntgenstrahlen durch langsame lichtelektrische Elektronen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 560, 1913. Weist die Entstehung von Röntgenstrahlen durch 18-Voltkathodenstrahlen an der von ihnen ausgelösten sekundären Kathodenstrahlung nach.

(14) Dessauer, F. Über einen neuen Hochspannungstransformator und seine Anwendung zur Erzeugung durchdringender Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 155, 1917.

(15) —— Über einen neuen Hochspannungstransformator und seine Anwendung zur Erzeugung durchdringender Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 27, 1919. Diskussion mit Lilienfeld wegen Spannungsmessung bei sehr hohen Spannungen.

(16) Dessauer, F. u. Back, E. Über Röntgenstrahlerregung mit sehr hohen Spannungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 168, 1919. Quantengesetz angenähert — Spannungsmessung unsicher — bis 300 000 Volt gültig. Bei 170 000 Volt beob. Grenze 0,0755 Å.-E., ber. 0,072.

(17) Duane, W. u. Hunt, F. L. Über Wellenlängen von Röntgenstrahlen. Phys. Rev. (2) **6**, 166, 1915. Erste Präzisionsmessung des Konstanten des Verschiebungsgesetzes $V \times \lambda_{min} = \text{konst} = 12\,300$.

(18) Duane, W. u. Shimizu, T. Die Beziehung zwischen kontinuierlicher Röntgenstrahlung und der Atomzahl der Antikathode. Phys. Rev. (2) **11**, 491, 1918.

Digitized by Google

(19) Duane, W. u. Shimizu, T. Die Beziehung zwischen kontinuierlicher Röntgenstrahlung und der Atomzahl der Antikathode. Phys. Rev. (2) **14**, 525, 1919. Gesamtstrahlung etwa proportional der Atomzahl (Cu, Ni, Cs, Fe, 20 — 41 KV).

(20) Hull, A. W. Die Maximalfrequenz der Röntgenstrahlen bei konstanten Spannungen zwischen 30 000 und 110 000 Volt. Phys. Rev. (2) **7**, 156, 1916; Amer. Phys. Soc. Nov. u. Dez. 1915. Betrieb der Röhre mit Hochspannungstransformator, Gleichrichter und Kondensator parallel zur Röhre. $h = 6{,}59 \times 10^{-27}$ ergsec. — Energie im Spektrum für $\lambda < \lambda_{\text{abs. Kante}}$.

(21) Hull, A. W. u. Rice, M. Das Hochfrequenzspektrum des Wolframs. Journ. Franklin Inst. **182**, 403, 1916; Proc. Am. Nat. Acad. of Sc. **2**, 265, 1916. Absorption von Röntgenstrahlen in der Antikathode. Vgl. S. 70.

(22) Kang-Fu Hu. Einige vorläufige Ergebnisse bei der Bestimmung der maximalen Austrittsgeschwindigkeit von Elektronen, welche von Röntgenstrahlen erregt sind. Phys. Rev. (2) **11**, 505, 1918. Kontinuierliches magnetisches Spektrum der sekundären Elektronen mit Maximalgeschwindigkeit entsprechend Einsteins Gesetz.

(23) Koch, P. P. Über die Messung der Schwärzung usw. Mit Anwendungen auf die Messung der Schwärzungsverteilung in einigen mit Röntgenstrahlen aufgenommenen Spaltphotogrammen von Walter und Pohl. Ann. d. Phys. **38**, 507, 1912.

(24) Laue, Friedrich u. Knipping. Erste Arbeit über Röntgenstrahlinterferenzen. Münch. Akademie 1912.

(25) Laird, E. Bemerkung zu Dadourians „Weichen Röntgenstrahlen". Phys. Rev. (2) **15**, 293, 1920. Hält die Versuche von D. für nicht beweisend (11).

(26) Laird, E. u. Barton, V. P. Weiche Röntgenstrahlen durch Kathodenstrahlen von 200 bis 600 Volt Geschwindigkeit. Phys. Rev. (2) **15**, 297, 1920.

(27) Ledoux-Lebard, R. u. Dauvillier, A. Die K-Serie des Wolframs und die Erregung der Röntgenstrahlen vom Standpunkt der Quantentheorie. C. R. **163**, 754, 1916. Photographische Methode. 24—140 KV. Hochspannungstransformator. Abweichungen vom $h\nu$-Gesetz. C. R. **164**, 687, 1917.

(28) —— Korrektur an Spannungsmessung: $h\nu$-Gesetz erfüllt. Pt bis 110 000 Volt, Ni bis 60 000 Volt.

(29) —— Über die Gitterkonstante des Kalkspats und ihr Einfluß auf die h-Bestimmung. C. R. **169**, 965, 1919. $d = (3{,}02825 \pm 0{,}00225) \times 10^{-8}$ cm, hieraus NaCl: $(2{,}8125 \pm 0{,}0028) \times 10^{-8}$ cm. Einfluß der Änderung auf h-Wert von Blake u. Duane: statt $6{,}555 : 6{,}556 \times 10^{-27}$.

(30) Ledoux-Lebard, R. Annales de Phys. et chim., Januar 1920. Unabhängigkeit der kurzwelligen Grenze von Frequenz und Röhrenbetrieb.

(31) Lenard, Ph. Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Heidelberg 1919. Bei Winter.

(32) Lilienfeld, J. E. Messungen von Röntgenstrahlen. Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **25**, 77, 1917. Die Grenzfrequenz soll eine Funktion der Elektronendichte sein.

(33) —— Untersuchungen über das kontinuierliche Röntgenspektrum. Phys. ZS. **19**, 263, 514, 1918. Möglichkeit kürzere Wellen im kontinuierlichen Spektrum zu erhalten als K-Strahlung. Intensität und Inten-

Digitized by Google

sitätsverteilung des Bremsspektrums unabhängig vom Material der Antikathode, wenn die Röhre unter bestimmten Verhältnissen betrieben wird (die Gleichheit des Betriebs für zwei Röhren mit verschiedenen Antikathoden ist in Lilienfelds Versuchen nicht gewährleistet).

(34) Lilienfeld, J. E. Diskussion mit Dessauer über die Messung sehr hoher Funkenpotentiale und Spannungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 265, 504, 1919.

(35) —— Funkenpotentiale und Wechselzahl. Leipz. Ber. d. math.-phys. Kl. **71**, 145, 1919. Bei Übergang von 50 zu 500 Perioden nimmt die Schlagweite mit zunehmender Spannung schneller zu. Kugeldurchmesser: Funkenschlagweite muß hinreichend klein sein.

(36) Moseley, J. H. u. Darwin. Die Reflexion von Röntgenstrahlen. Phil. Mag. **26**, 210, 1913. Erste Messung des kontinuierlichen Spektrums nach Braggs Methode; Ionisierungskammer statt Platte; Auffinden des schroffen Abfalls der (J, λ)-Kurve nach kurzen Wellen.

(37) Müller, A. Untersuchungen über die Spektren der Röntgenstrahlen. Arch. d. Gen. **1**, 127, 1919; C. R. Soc. d. Gen. **36**, 16, 1919; Arch. d. Gen. **46**, 68, 1918. h-Bestimmung von Pt, Pb, Sn, 11000 bis 36000 Volt. $h = \sim 6{,}6 \times 10^{-27}$.

(38) —— Untersuchungen am kontinuierlichen Röntgenspektrum. Phys. ZS. **19**, 489, 1918; Arch. Sc. phys. et nat. (5) **1**, 127, 1919. Verbesserung der Methode. $h = 6{,}5 - 6{,}6 \times 10^{-27}$, unabhängig von Metall Pt, Cu, Ag, Zn. Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum von Cu und Pb ist die gleiche.

(39) —— Untersuchungen über Röntgenspektren (das kontinuierliche Spektrum der Kohle). Arch. Sc. phys. et nat. (5) **1**, 250, 1919. $h\nu$-Gesetz gilt auch für Antikathode sehr kleinen Atomgewichts.

(40) Miller, C. D. Die Absorptionskoeffizienten weicher X-Strahlen. Phys. Rev. **8**, 329, 1916. Quantenbeziehung bis herab zu 2500 Volt Entladungsspannung. Absorptionsmethode.

(41) Rutherford, E., Barnes und Richardson. Maximalfrequenz der Röntgenstrahlung einer Coolidge-Röhre für verschiedene Spannungen. Phil. Mag. **30**, 339, 1915. Erhält, vorgetäuscht durch die Absorptionsmethode, Nichtgültigkeit des Quantengesetzes für $\lambda < \lambda_K$, in folgender Arbeit berichtigt.

(42) Rutherford, E. Über das Durchdringungsvermögen der X-Strahlung einer Coolidge-Röhre. Phil. Mag. **34**, 153, 1917.

(43) Sommerfeld, A. Atombau und Spektrallinien. Verl. Friedr. Vieweg & Sohn, 2. Aufl., 1920. Daselbst auch die sehr umfangreiche Sommerfeldsche Originalliteratur zu finden.

(44) —— Der innere Aufbau des chemischen Atomes und seine Erforschung mit Röntgenstrahlen. Bei J. Springer, 1917. Allgemeinverständlich: Zuordnung der einzelnen Atomgebiete zu den Atomerscheinungen und Atomeigenschaften.

(45) —— Über die Beugung der Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. **38**, 473, 1912. Theorie zu (23) und (56).

(46) Stark, J. Elementarquantum der Energie. Phys. ZS. **8**, 881, 1907. $h\nu = \varepsilon V$. Beziehung zur Bestimmung der Wellenlänge von Röntgenstrahlen: a) aus dem Entladungspotential; b) aus der Geschwindigkeit der ausgelösten Elektronen.

Digitized by Google

(47) Thompson, L. Hochvakuumspektra durch Elektronenstoß. Phys. Rev. **10**, 207, 1917.

(48) Ulrey, C. T. Eine experimentelle Untersuchung über die Energie im kontinuierlichen Röntgenspektrum von einigen Elementen. Phys. Rev. (2) **11**, 401, 1918. Hochspannungstransformator und Gleichrichter. Gesamtemission wächst mit wachsender Atomzahl; vielleicht eine Andeutung einer Periodizität entsprechend der Stellung der Antikathode im System der Elemente. Kürzwellige Grenze unabhängig vom Material.

(49) Wagner, Ernst. Spektraluntersuchungen an Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. **46**, 868, 1915. Eingehende Theorie des Drehkristalls.

(50) —— Röntgenspektrum des Platins. Phys. ZS. **16**, 30, 1915. 1. Beweis der Erregung eines kontinuierlichen Spektrums durch Kathodenstrahlen streng konstanter Geschwindigkeit; 2. Diskussion der Drehkristallmethode.

(51) —— Über Röntgenspektroskopie. Phys. ZS. **18**, 442, 1917. Mängel der Absorptionsanalyse, speziell im Hinblick auf Rutherford (siehe oben).

(52) —— Vergleichende Raumgittermessungen von Steinsalz und Sylvin mittels homogener Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. **49**, 625, 1916. $d_{KI} : d_{NaCl} = 1{,}1162 \pm 0{,}0002$ berechnet, gemessen $1{,}1144 \pm 0{,}0005$.

(53) —— Spektraluntersuchungen von Röntgenstrahlen. Über die Messung der Planckschen Quantenkonstante h aus dem zur Erzeugung homogener Bremsstrahlung notwendigen Minimumpotential. Ann. d. Phys. **57**, 401, 1918. Präzisionsmessung von h, Gleichspannung $\sim 10\,000$ Volt; ausführlich besprochen S. 72ff.

(54) —— Unabhängigkeit der kurzwelligen Grenze des kontinuierlichen Spektrums vom Emissionsazimut. Vortrag. Naturforscherversammlung, Nauheim 1920. Phys. ZS. **21**, 621, 1920.

(55) —— Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum. Vgl. Jahrb. d. Rad. **16**, 216, 1919. Die (J, λ)-Kurve ist in ihrem Verlauf unabhängig von dem Material der Antikathode.

(56) Walter, B. u. Pohl, R. Versuche über die Beugung von Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. **29**, 331, 1909. Keilspaltaufnahmen, vgl. Nr. 45.

(57) Weeks, P. T. Bestimmung des Nutzeffektes bei der Erzeugung von Röntgenstrahlen. Phys. Rev. (2) **10**, 564, 1917. Nutzeffekt als Funktion des Röhrenpotentials.

(58) Webster, D. L. Röntgenstrahlspektrum von Wolfram bei konstantem Potential. Phys. Rev. (2) **61**, 56, 1915.

(59) —— Die Emissionsquanten der charakteristischen Röntgenstrahlen. Proc. Nat. Acad. Am. of Sc. **2**, 90, 1916. Alle K-Linien nehmen mit wachsender Spannung gleichmäßig an Intensität zu.

(60) —— Die Emissionsquanten der charakteristischen Röntgenstrahlen. Phys. Rev. (2) **7**, 599, 1916. h-Bestimmung aus Isochromaten und Isopotentialen. Präzisionsarbeit.

(61) —— Röntgenstrahlenemission als Funktion des Kathodenpotentials. Phys. Rev. (2) **9**, 220, 1917. Gesetze des Energieaustauschs bei der Erregung von Röntgenstrahlen; Energieverlust ohne Erregung von Röntgenstrahlen.

Digitized by Google

(62) Webster, D. L. u. Clark, H. Intensität der Röntgenstrahlen der L-Serie als Funktion der Spannung. Phys. Rev. (2) 9, 571, 1917. Zunahme der Emissionsintensität proportional der Spannung, sobald diese die Anregungsgrenze überschritten hat.

(63) Wien, W. Bestimmung der Wellenlänge der Röntgenstrahlen durch Anwendung der Quantengleichung $\varepsilon V = h\nu$. Göttinger Nachr. 1907.

(64) Wooten, B. A. Energie der charakteristischen Röntgenemission von Molybdän und Palladium als Funktion der Spannung. Phys. Rev. (2) 13, 71, 1919. Die Anregungsspannungen der K-Serien verhalten sich wie die Wurzeln aus den Ordnungszahlen.

(65) Zecher, G. Untersuchungen am kontinuierlichen Röntgenspektrum der Glühkathodenröhre: Die Abhängigkeit der Grenzstrahlung vom Emissionsazimut und der Einfluß des Metalls der Antikathode. Ann. d. Phys. 63, 28, 1920. Beobachtung einer Abhängigkeit der Grenzfrequenz von dem Emissionsazimut bei so hohen Spannungen, welche nicht meßbar sind. Daher keine h-Bestimmung möglich. Abhängigkeit vom Material der Antikathode wird ebenfalls gefunden, indem Molybdän höher frequente Strahlung als Wolfram gab. Beide Ergebnisse widersprechen Messungen von Wagner, Ulrey u. a.

V.

Absorptions- und Anregungsgrenzen.

Literaturverzeichnis auf S. 92.

1. Die Anregung der Hochfrequenzlinienspektra.

Kontinuierliches und Linienhochfrequenzspektrum. Im vorhergehenden Kapitel hatten wir schon darauf hingewiesen, daß die von einer Antikathode ausgehenden Röntgenstrahlen sich aus zwei voneinander trennbaren Strahlungen zusammensetzen, deren Anregung offenbar zwei ganz verschiedenen Elementarprozessen zukommt. Das ist schon daraus zu schließen, daß der Frequenzbereich des einen Teils, des kontinuierlichen oder „Bremsspektrums", nur durch die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen bedingt ist; seine spektrale Energieverteilung ist für alle Antikathodenmaterialien die gleiche, nur die absolute Intensität hängt von der Atomzahl des Antikathodenelementes ab. Im Gegensatz hierzu sind die Linien- oder Fluoreszenzspektra (auch charakteristisches Spektrum oder Röntgenserien genannt) bezüglich ihrer Wellenlänge charakteristisch für das chemische Element der Antikathode, in gleicher Weise wie das optische Spektrum. Auch ihre Erregung ist an eine Mindestgeschwindigkeit der stoßenden Elektronen (Kathodenstrahlen) gebunden, unterhalb derer sie nicht auftreten.

Digitized by Google

***K*-, *L*-, *M*- ... Serien.** Die älteren qualitativen Versuche (Barkla u. a.) hatten die Existenz von mehreren charakteristischen Strahlungsgruppen ergeben, welche als *K*-, *L*-, *M*- ... Strahlungen, geordnet nach zunehmender Wellenlänge und abnehmendem Anregungspotential, bekannt sind. Jede dieser Gruppen braucht zu ihrem Auftreten eine kritische Minimumgeschwindigkeit der Kathodenstrahlen. Mit wachsender Nummer des Elementes der Antikathode im periodischen System wandern die Wellenlängen der sich entsprechenden Serien nach kurzen Wellen. Keine Beziehung zu der Periodizität des chemischen Systems der Elemente, zu der Periodizität des äußersten Aufbaues der Atome ist mehr vorhanden: Der Emissionsvorgang muß sich im Innern des Atoms abspielen.

Frequenz und Entstehungsort im Atom. Der Betrachtung der Entstehung der monochromatischen „charakteristischen" Röntgenstrahlung legen wir nun gleich eine bestimmte Anschauung vom Innern des Atoms zugrunde (Bohr, Debye, Kossel, Sommerfeld): Wir nehmen an, daß sich um den Kern eine Reihe von vollbesetzten Elektronenschalen befinden, deren Bildung wir ja mit dem periodischen System der Elemente im Zusammenhang gebracht haben. Auch die Röntgenlinienstrahlung schreiben wir gewissen Elektronensprüngen zu; die *K*-Linien, welche die kürzeste Wellenlänge, also die höchste Frequenz haben und damit die Emission des größten Quantums $h\nu$ darstellen, sind also auf der innersten Schale aufgebaut, die *L*-Serie auf der nächsten nach außen zu folgenden usf., ebenso wie wir die optischen Serien um so weiter nach außen liegenden Ausgangsbahnen zuordnen, je kleiner ihre Frequenz, je kleiner also die Energiedifferenz der Bahn gegen die Unendlichkeit ist. Hiernach nennen wir kurz die innerste Schale den *K*-Ring, den nächsten *L*-Ring usw.

Anregung der Serien durch Elektronenstoß. Die nach der Laueschen Entdeckung einsetzende Spektroskopie der Röntgenstrahlen zeigte, daß die charakteristischen *K*-, *L*-, *M*- ... Emissionen je aus einer Reihe von scharfen Linien bestehen. Geht man bei der Messung ihrer Anregungsbedingungen ganz so vor, wie nach Franck und Hertz bei der Stoßerregung optischer Serienlinien, so erhält man das auffällige Ergebnis, daß zwar auch erst bei einer kritischen Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen die Linienemission einsetzt, daß aber das für die optischen Wellen und die Grenzfrequenz der kontinuierlichen Röntgenstrahlung geltende $h\nu$-Gesetz nicht streng erfüllt ist: erst bei einer höheren als nach dem Gesetz aus der kürzesten Serienlinie berechneten Geschwindigkeit der Elektronen setzt die Linienemission ein, und, ebenfalls abweichend vom Verhalten der optischen Serien, erscheinen bei diesem Anregungspotential gleichzeitig alle zu einer Serie gehörenden Linien (z. B. 28). Das gilt für alle Röntgenserien.

Digitized by Google

Ionisationsfrequenz. Die aus den Anregungspotentialen berechneten Frequenzen sind aber auch ausgezeichnete Daten des Atoms: Es sind die Frequenzen, bei welchen die vorher mit wachsender Frequenz zunehmende Durchdringungsfähigkeit der Röntgenstrahlen plötzlich in Absorption der Röntgenstrahlen in dem betreffenden Atom umschlägt, wobei seine Serienemission und (in Dämpfen) starke Ionisation einsetzt (7).

Anregung durch Strahlung. Es ist bekannt, daß sich die Serien auch durch primäre Röntgenstrahlen anregen lassen. Die Frequenz, welche gerade zur Anregung einer Serie hinreicht — auch hier erscheinen wieder alle Linien einer Serie auf einmal —, wurde als etwas höher befunden als die der kürzesten Linie der Serie: sie fällt zusammen mit der Absorptionsfrequenz. Wir finden also auch hier wieder ein vollkommen paralleles Verhalten zwischen Anregung mit kinetischer Elektronenenergie εV und mit elektromagnetischer Energie $h\nu$ vor, wie wir es bereits in ausgezeichneten Fällen bei den optischen Serien — wenn auch in etwas anderer Art — kennen gelernt haben. Denselben Energieüberschuß, welchen das stoßende Elektron zur Anregung der Frequenz ν haben muß, muß auch die die gleiche Frequenz erregende Strahlung haben. Bezeichnen wir die höchste Frequenz einer Röntgenserie, z. B. der K-Serie, mit $\nu_{\max}$ $\left(V_{\max} = \frac{h\nu_{\max}}{\varepsilon}\right)$, ihr Anregungspotential mit V_A, die Absorptionsgrenze mit ν_A, so ist

$$|h\nu_A = \varepsilon V_A| > |h\nu_{\max} = \varepsilon V_{\max}|.$$

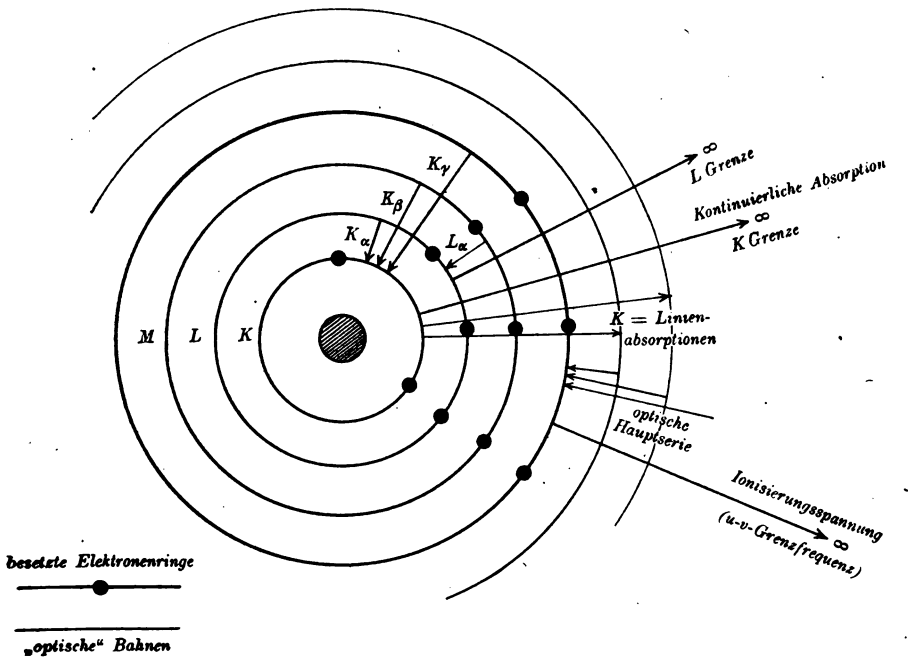
Die Grundbedingung, daß die erregende Energie mindestens gleich oder größer als die erregte sein muß, ist also erfüllt. Die reine Quantenbeziehung für die Emissionsfrequenz $\varepsilon V = h\nu$ ist aber durch die sogenannte Stokessche Fluoreszenzgleichung $\varepsilon V > h\nu$ ersetzt. Den Grund hierfür suchen wir in der Entstehung der Serienlinien im Innern des Atoms.

Modell der Linienemission. Mit ihr hängt zusammen die Frage nach der zweiten Eigentümlichkeit der Röntgenserienerregung: Warum erscheinen bei Erreichung der Anregungsbedingungen alle Linien einer Serie auf einmal? Die Anregung besteht darin, daß das stoßende Elektron ein Elektron des K-Ringes von diesem entfernt und mindestens auf die erste nicht voll oder unbesetzte Elektronenschale bringt. Auf einer anderen Bahn im Innern des Atoms kann das Elektron sich nicht niederlassen, weil diese besetzt sind. Die hierdurch entstehende Lücke im innersten Ring muß ausgefüllt werden. Hierzu sind die Elektronen der äußeren besetzten Schalen befähigt; ein Elektron des L-Ringes springt in die Lücke im K-Ring und emittiert hierbei eine Frequenz,

Digitized by Google

welche sich aus der Energiedifferenz der beiden Ringe, dividiert durch h, zu $\nu_a = \frac{E_K - E_L}{h}$ berechnet. Es kann aber auch vom M-Ring oder vom N-Ring ein Elektron zum K-Ring einspringen: Die hierbei ausgehenden Frequenzen sind höher, weil die im Zähler stehende Energiedifferenz größer ist: es treten also auch die kürzerwelligen Linien K_β und K_γ auf. Aber am wahrscheinlichsten ist der Sprung vom benachbarten L-Ring, und die α-Linie wird so auch stets als die intensivste K-Linie beobachtet.

Fig. 30.



Ähnlich, aber komplizierter liegen die Verhältnisse für die mit geringeren Kathodenstrahlenergien anregbaren L-M-Serien usw. Denn auch in den Schalen im Innern des Atoms bestehen Zustände mit kleinen Energiedifferenzen, wie wir sie bei den Dublet- und Tripletlinien der optischen Serien kennen. Auch bei Erregung der K-Strahlung wird die weichere L-Serie miterregt, da ja bei dem wahrscheinlichsten Sprung $L \rightarrow K$-Ring auf ersterem eine Stelle frei wird, welche nun vom M-Ring oder einem anderen — unter Emission der betreffenden L-Linie — besetzt wird.

In der Figur ist ein Atom mit vier besetzten Bahnen gezeichnet. Die Röntgenserien entstehen aus Sprüngen zwischen diesen; die optischen Serien entsprechen

Digitized by Google

Sprüngen zwischen den äußeren Bahnen. Die Absorptionskanten kommen durch Entfernung des Elektrons nach dem unendlichen Zustande, die Linienabsorptionen vor der kontinuierlichen Kante durch Entfernung des Elektrons bis zu einer der optischen Bahnen. Die Freimachung eines Elektrons von der äußersten besetzten Bahn entspricht der Ionisierungsspannung oder der Absorption am Ende der optischen Serie.

Betrachten wir diesen Emissionsmechanismus an dieser schematischen Figur (Fig. 30), so lesen wir in ihr eine wichtige Beziehung. Es müssen die Frequenzen der Serien in einfachsten Beziehungen zu zwei Absorptionsgrenzen stehen, z. B. $\nu_{Ka} = \nu_{KA} - \nu_{LA}$, wie kürzlich durch Messungen mit sehr feinen Hilfsmitteln von Duane und Shimizu (9) und Duane, Patterson und Stenström (8, 11) bestätigt wurde.

Für die Wolfram-K-Serie wurde gemessen:

Linie	a_2	a_1	β	γ	Abs. Kante KA
λ Å.-E.	,213 41	,208 60	,184 20	,179 01	0,178 09
$\nu = \frac{1}{\lambda}$	4,685 8	4,793 8	5,429 0	5,586 4	5,615 1

Für die Absorptionskante der L-Serie wurden entsprechend ihrer mehrfachen Zustände zwei Grenzen gefunden [es bestehen im ganzen drei (9)]:

$$L A_1 = 0{,}8240, \qquad L A_2 = 0{,}9323 \text{ Å.-E.}$$

Hieraus berechnen sich (in Wellenzahlen $\nu = 1/\lambda$) auch 2 K_a-Linien.

$$K a_1 = KA - L A_1 = 4{,}791 \pm 0{,}003 \quad \text{gemessen } 4{,}7938 \text{ (D. u. St.)}\ 4{,}7898 \text{ (Siegbahn),}$$

$$K a_2 = KA - L A_2 = 4{,}683 \pm 0{,}003 \quad \text{gemessen } 4{,}6858 \text{ (D. u. St.)}\ 4{,}6849 \text{ (Siegbahn).}$$

Die Formel gibt also quantitativ die gemessenen Wellenlängen: Wir weisen auf das ganz analoge Gesetz in dem optischen Gebiet hin, wo wir beim Quecksilber in gleicher Weise aus Anregungsspannungsdifferenzen neue Emissionsfrequenzen errechneten (z. B. S. 30).

2. Die Absorptionskanten.

Das Fehlen der Serienlinienabsorption. Ebensowenig wie die aus dem Quantenansatz berechnete Elektronenenergie $\varepsilon V_{Ka} = h\nu_{Ka}$ zur Anregung einer Röntgenspektrallinie, z. B. der K_a-Linie genügt, so ist nach der offenbar prinzipiellen Analogie zwischen inneratomistischer Wirkung der kinetischen Elektronenenergie und elektromagnetischen Strahlungsenergie zu erwarten, daß eine Röntgenlinie durch die ihr gleiche Frequenz zur Resonanzstrahlung angeregt werden kann. Ja, nicht einmal Absorption dieser Frequenz findet statt, im Gegensatz zu den optischen Serien. Die Röntgenserienlinien, z. B. K_a, K_β, K_γ, sind nur

Digitized by Google

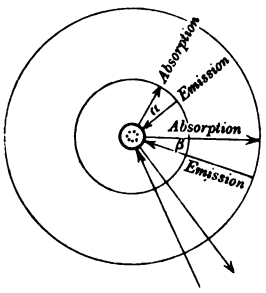
als Emissions-, nicht auch als Absorptionslinien bekannt. Die Erklärung gibt das schon oben zugrunde gelegte Bild (Fig. 30): Das Elektron des K-Ringes absorbiert nicht, weil es auf eine Bahn gehoben würde, welche schon voll besetzt ist. Daß hiermit an unsere Denkweise sonst ungewöhnliche Anforderungen gestellt werden, soll uns zu weiterer Forschung wohl anregen, aber nicht hindern, an dem Grundgedanken des Bildes festzuhalten — wie E. Warburg einmal treffend sagte: Wir behandeln diese Schwierigkeit wie eine Festung, die man zwar belagert, an der man aber vorbeigeht, indem man ihre Eroberung der Zukunft überläßt.

Die Absorption am Ende der Serie. Dagegen setzt eine Absorption ein, wenn Röntgenstrahlen von etwas höherer Frequenz als der kürzesten Linie einer Serie — zuerst von de Broglie (4) für die L-Serie gefunden, die Betrachtungen gelten für alle Röntgenserien — entspricht, eben bei der Frequenz ν_A, für welche wir oben das Quantengesetz $h\nu_A = \varepsilon V_A$ bestätigt gefunden hatten, wenn V_A das Anregungspotential, ν_A die Absorptionsfrequenz oder die Strahlungsanregungsfrequenz der betreffenden Serie bezeichnet. Mußte V_A so groß sein, daß das Elektron z. B. vom K-Ring auf die erste nicht voll besetzte Bahn gehoben wird, so ist entsprechend die erste mögliche Absorptionsfrequenz die, welche einem Sprung von diesem nicht voll besetzten Ring auf den Ausgangsring K entspricht, also der Energiedifferenz zwischen einer äußeren „optischen" Bahn und einer inneren Bahn. Und weiter müssen wir nicht nur diese Absorptionsfrequenz auch als Emissionslinie erwarten, sondern in striktem Gegensatz zu der früheren Anschauung der scharfen Absorptionsbandkante [z. B. Wagner (26)] anschließend an sie eine ganze Reihe weiterer Absorptions- und Emissionslinien, welche Sprüngen von den verschieden möglichen optischen Serienbahnen auf die inneren Bahnen entsprechen. Diese sehr nahe beieinander liegenden Frequenzen sind von Kossel vorausgesagt (14, 15, 16) und in Absorption von Stenström (24) entdeckt worden. Sie gehen in eine kontinuierliche Absorption über, wenn das auffallende Quantum $h\nu$ mindestens so groß ist, daß es das Elektron von seinem inneren Ring gänzlich aus dem Atomverbande entfernt, entweder auf eine optische Bahn oder ins Unendliche. In Emission ist als kürzeste Linie der K-Serie die K_γ-Linie beobachtet, die Intensität der folgenden den Absorptionslinien entsprechenden Emissionen ist wegen der Unwahrscheinlichkeit der entsprechenden Rekombinationssprünge zu gering. Wir erhalten also das Bild der Fig. 31 [Kossel (18)].

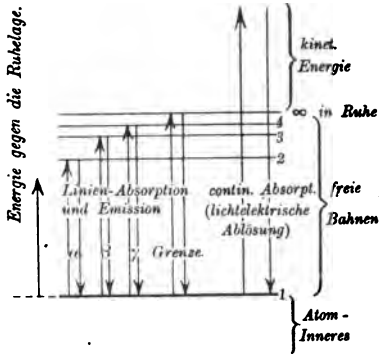
***K*-Serie als kürzeste Linienstrahlung.** Noch eine Folgerung können wir ziehen: die K-Serie, welche sich auf dem innersten Ring um den Kern des Atoms aufbaut, müßte die kürzeste Röntgenlinienemission sein.

Digitized by Google

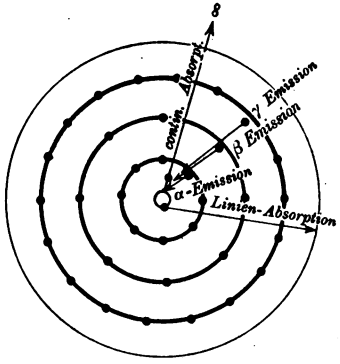
Fig. 31.



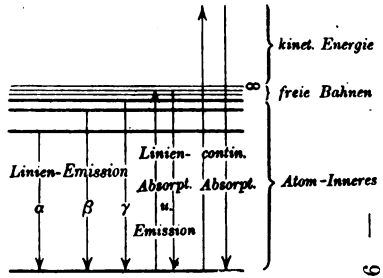
Lagenschema



Energieschema

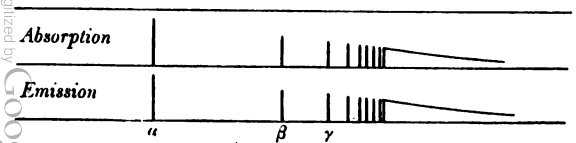


Lagenschema



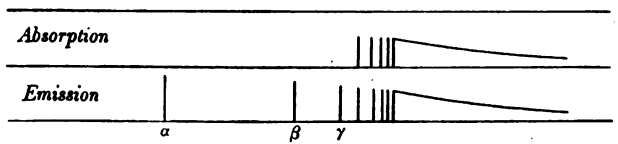
Energieschema

— 90 —



Serienbild

Optischer Habitus.



Serienbild

Röntgenspektrum-Habitus.

Digitized by Google

Kein experimentelles Ergebnis widerspricht dem bis jetzt. Eine von Barkla und White mitgeteilte J-Strahlung des Aluminiums von kürzerer Welle als ihre K-Strahlung stellt sich als röntgenspektroskopischer Nachweis einer Verunreinigung mit einem anderen Metall höheren Atomgewichts heraus (10, 19). Eine Kernröntgenstrahlung ist noch nicht bekannt.

3. Optische Absorptionskanten.

Unsere Betrachtungen wären nicht abschließend, wenn wir nicht auch nach einer der kontinuierlichen Absorption am Ende der Röntgenserie entsprechenden analogen Erscheinung bei den optischen Serien fragen würden. Debye (6) hat auf diese Forderung hingewiesen. Stoßende Elektronen mit einer Geschwindigkeit größer als die Ionisierungsspannung ionisieren das Atom und behalten die überschüssige Geschwindigkeit bei. Frequenzen größer als die ultraviolette Grenzfrequenz der Hauptserie ionisieren ebenfalls das Atom, werden also absorbiert. Die Ionisation von Atomen im dampfförmigen Zustand durch so hohe Frequenzen hat Lenard (20, 21) sichergestellt. Diese Absorption ist im Natriumabsorptionsspektrum von Wood (29) gefunden, von Holtsmark im Natrium- und Kaliumdampf näher untersucht (13).

Kontinuierliches Absorptionsgebiet am Ende der Na-Hauptserie. Man läßt eine möglichst kontinuierliche ultraviolette Strahlung (kondensierte Funken zwischen Cadmiumelektroden, deren Emissionslinien sehr dicht liegen) durch ein 50 cm langes, mit Na-Dampf gefülltes Eisenrohr auf einen Quarzspektrographen fallen: auf etwa 30 Linien der Hauptserie, welche in Absorption als scharfe Linien auftreten, schließt sich an die immer gedrängter liegenden Absorptionslinien genau am theoretisch berechneten Serienende eine kontinuierliche Absorption ganz gleicher Stärke wie in den letzten Absorptionslinien an. Das optische Absorptionsspektrum enthält also sämtliche Serienlinien und am Ende der Serien die kontinuierliche Absorption, während im Röntgenabsorptionsspektrum die Wellenlängen fehlen, welche durch Elektronensprünge zwischen besetzten Ringen emittiert werden. In den obenstehenden Fig. 31 sind diese beiden verschiedenen Verhalten gegenübergestellt.

Kontinuierliche Absorption in Sternspektren. Am Ende der Wasserstoff-Balmerserie hat J. Hartmann in Sternspektren ebenfalls kontinuierliche Absorption gefunden (12).

4. Zusammenfassung.

Zusammenfassend können wir sagen, daß die Untersuchungen über die Absorptionskanten an Serienenden im optischen und Röntgenspektralgebiet durchweg eine volle Bestätigung der Quantenanschauung über

Digitized by Google

die Erregung von elektromagnetischer Strahlung durch Elektronenenergie und für das mit ihr entwickelte Atommodell bringen: eine abschließende Bestätigung der in den vorstehenden Kapiteln behandelten Fragen, die vor allem dadurch so wertvoll ist, als der zur Untersuchung herangezogene Frequenzbereich und damit der Gültigkeitsbereich der Quantengleichung ein außerordentlich großer ist; gilt sie doch für die Erregung von Wellenlängen von etwa 10^{-4} bis 10^{-9} cm.

Literaturverzeichnis.

Zusammenfassende Bearbeitungen.

Siegbahn, M. Über die Röntgenspektren der chemischen Elemente. Jahrb. d. Radioaktivität **13**, 296, 1916.

Sommerfeld. Atombau und Spektrallinien. Friedr. Vieweg & Sohn, 2. Aufl., 1920.

Wagner, E. Über Röntgenspektroskopie. Phys. ZS. **18**, 405, 1917.

Originalarbeiten.

(1) Barkla, C. G. Problem der Strahlung. Nature **94**, 671, 1915.

(2) —— Röntgenstrahlenfluoreszenz und Quantentheorie. Nature **95**, 7, 1915. Beziehung zwischen Anregungsenergie der Serien $K+L+M+N\ldots$ und der zur Loslösung eines Elektrons vom K-Ring erforderlichen Energie.

(3) Blake, F. C. und Duane, W. Hochfrequenzabsorptionsbanden einiger Elemente. Phys. Rev. (2) **10**, 98, 697, 1917. Präzisionsmessungen der K-Absorptionsbanden für viele Elemente.

(4) Broglie, M. de. Über eine neue Methode zur Erhaltung der Photographie von Röntgenspektren. C. R. **157**, 924, 1913. Die ersten Spektren, welche die Absorptionskanten zeigen.

(5) —— Über ein Absorptionsbandensystem entsprechend der L-Serie der Röntgenstrahlenspektren. C. R. **163**, 352, 1916. Mehrfache Abs. Kanten in der L-Serie, entsprechend den mehrfachen Anregungspotentialen der Liniengruppen der L-Serie.

(6) Debye, P. Optische Absorptionsgrenzen. Phys. ZS. **18**, 428, 1917. Die kontinuierliche Absorption am kurzwelligen Ende der K-Serie soll auch am Ende der optischen Serien vorhanden sein. Vgl. Holtsmark (Nr. 13).

(7) Duane, W. u. Kang-Fu-Hu. Kritische Absorptions- und charakteristische Emissionsfrequenzen der Röntgenstrahlen. Phys. Rev. (2) **14**, 369, 1919. Absorptionsfrequenz und Ionisationsfrequenz fallen streng zusammen. Präzisionsmessung.

(8) Duane, W. u. Patterson, R. A. Das Röntgenstrahlspektrum von Wolfram. Phys. Rev. (2) **15**, 328, 1920. Forts. s. Duane-Stenström (Nr. 11).

(9) Duane, W. u. Shimizu, T. Beziehung zwischen K-Serie und L-Serie der Röntgenstrahlen. Phys. Rev. (2) **14**, 67, 1919. Bei 100 000 Volt in K-Serie drei α-Linien gefunden, in Å.-E.: α_1 0,2085, α_2 0,2134, α_3 0,214 (schwach). L-Serie: drei Absorptionsbanden gemessen 1,230, 1,081, 1,025 Å.-E.: $K_{\alpha_i} = K_A - L_{A_i}$ (Wolfram).

Digitized by Google

(10) Duane, W. u. Shimizu, T. Sind die K-Serienfrequenzen die höchsten charakteristischen Frequenzen eines chemischen Elements? Phys. Rev. (2) **13**, 281, 1919. Bei Aluminium keine „J"-Strahlung vorhanden.

(11) Duane, W. u. Stenström, W. Die K-Serie der Röntgenstrahlen. Phys. Rev. (2) **15**, 328, 1920. [Vgl. (8).] Ergebnisse s. S. 88.

(12) Hartmann, J. Ein ausgedehntes Absorptionsgebiet im Spektrum der Wasserstoffsterne. Phys. ZS. **18**, 429, 1917. In reinen „Wasserstoffsternen" (z. B. α-Leonis) ist sehr deutlich die kontinuierliche Absorption für Wellenlängen kleiner als die Balmergrenze ($\sim$ 3600 Å.-E.) zu sehen. Vgl. Debye (6), Holtsmark (13), Wood (29).

(13) Holtsmark, J. Über optische Absorptionskanten. Phys. ZS. **20**, 88, 1919 (s. S. 91), vgl. (6).

(14) Kossel, W. Bemerkung zur Absorption homogener Röntgenstrahlen. I. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 898, 1914.

(15) —— Bemerkung zur Absorption homogener Röntgenstrahlen. II. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 953, 1914.

(16) —— Bemerkungen zum Seriencharakter der Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 339, 396, 1916.

(17) —— Zum Ursprung der γ-Strahlenspektren und Röntgenstrahlserien. Zu R. Swinnes Aufsatz (Nr. 25). Phys. ZS. **18**, 240, 1917.

(18) —— Zum Bau der Röntgenspektren. ZS. f. Phys. **1**, 119, 1920.

(19) Ledoux-Lebard, R. u. Dauvillier. Die spektrale Struktur der J-Strahlen. C. R. **168**, 608, 1919. J-Strahlung vielleicht möglich, aber unwahrscheinlich (vgl. Nr. 10).

(20) Lenard, Ph. Wirkungen des Lichtes auf gasförmige Körper. Ann. d. Phys. **1**, 486, 1900.

(21) —— Erzeugung von Kathodenstrahlen durch ultraviolettes Licht. Ann. d. Phys. **2**, 359, 1900. Ionisation von Gasen durch sehr kurzwelliges Licht.

(22) Siegbahn, M. u. Mitarbeiter. Wellenlängen- u. Absorptionskantenmessungen. Zusammengestellt bei Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien.

(23) Sommerfeld, A. Zur Quantentheorie der Spektrallinien. Ann. d. Phys. **51**, 125, 1916. Speziell S. 159 ff.: Absorptionsgrenzen u. Röntgenstrahlserien.

(24) Stenström, W. Experimentelle Untersuchungen im Röntgenspektrum. Lund, Juni 1919. Erster Nachweis der Linienabsorption von dem kontinuierlichen Absorptionsgebiet der M-Reihe.

(25) Swinne, R. Zum Ursprung der γ-Strahlenspektren und Röntgenstrahlserien. Phys. ZS. **17**, 481, 1916. Kritische Betrachtung über Folgerungen aus der Theorie Bohr-Kossel-Sommerfeld. (Vgl. Nr. 17.)

(26) Wagner, E. Spektraluntersuchungen an Röntgenstrahlen. Bayr. Akad. d. Wiss. 1914, S. 329; 1915, S. 31. Ann. d. Phys. **46**, 868, 1915. Präzisionsmessungen an K-Abs. Kanten, welche noch als „linienscharf" angesehen werden (vgl. dagegen Nr. 24).

(27) —— Über Röntgenspektroskopie. Phys. ZS. **18**, 405, 1917. Besondere Zusammenfassung über Absorptions- und Anregungsgebiete S. 433—439.

(28) Webster, D. L. Emissionsquanten der charakteristischen Röntgenstrahlen. Proc. Nat. Acad. **2**, 90, 1916. Genaue Messung der Differenz der Anregungsfrequenz und der höchsten Emissionsfrequenz der K-Serie.

(29) Wood, R. W. Absorption des Natriumdampfes. Phil. Mag. **18**, 530, 1909. Hinweis auf kontinuierliche Absorption des Na-Dampfes am Ende der Hauptserie.

Digitized by Google

VI.

Das Quantengesetz des lichtelektrischen Effektes.

Literaturverzeichnis auf S. 108.

1. Das Einsteinsche Gesetz.

Frequenz-Energiebeziehung. Im folgenden betrachten wir Untersuchungen über den lichtelektrischen Effekt an festen, flüssigen und gas- (bzw. dampf-) förmigen Körpern nur insoweit, als sie zur Einsteinschen Gleichung der Elektronenauslösung durch elektromagnetische Energie in direktem Zusammenhang stehen. Das Gesetz sagt, daß die Geschwindigkeit der durch Strahlung angeregten, aus einem Körper austretenden Elektronen eindeutig bestimmt ist durch das absorbierte Quantum elektromagnetischer Energie, also ihre Frequenz. Löst eine Frequenz ν — die Absorption des Quantums $h\nu$ — ein Elektron aus einem Atom aus, so verläßt es dieses mit einer Geschwindigkeit v cm/sec, welche durch die Energie-Frequenzbeziehung

$$^1/_2\, m v^2 = h\nu$$

gegeben ist.

Voltgeschwindigkeit. Das Elektron hat die elektrische Ladung ε, seine Bewegung kann durch ein elektrisches Feld, das seiner Bewegungsrichtung mit einer Komponente V entgegenwirkt, auf die Geschwindigkeit Null gebracht werden. Die hierzu erforderliche Energie ist εV. Man spricht deshalb meist nicht von der Geschwindigkeit des Elektrons von v cm/sec, sondern von V Volt und versteht darunter die Spannung in Volt, welche den freien Austritt eines erregten Elektrons gerade verhindert (also eine dem Quadrat der Geschwindigkeit proportionale Größe):

$$v = 5{,}7 \cdot 10^7 \sqrt{V_{\text{Volt}}}\ \text{cm/sec}\ ^*).$$

Austrittsarbeit. In dieser Reinheit tritt uns die Erscheinung nicht entgegen. Zunächst werden nicht nur Elektronen einer Geschwindigkeit, sondern sehr viele verschiedene Geschwindigkeiten, eine „Geschwindigkeitsverteilung" beobachtet; das Gesetz wird also $\varepsilon V \leqq h\nu$ heißen müssen und als Grenzfall die höchste durch die Frequenz ν erreichbare Austrittsgeschwindigkeit angeben von den Elektronen, welche bei Verlassen der Oberfläche ein Minimum von Energie verloren haben. Aber auch diese Elektronen haben nach ihrer Erregung schon Arbeit geleistet, sie haben die Kräfte überwunden, welche ihrem Austritt aus der

*) „Geschwindigkeit von 1 Volt" heißt, daß das Elektron sich mit $5{,}7 \cdot 10^7$ cmsec^{-1} bewegt, welche Geschwindigkeit es beim freien Fall durch eine Potentialdifferenz von 1 Volt erhält.

Digitized by Google

Oberfläche entgegenstehen. Somit wird in der freien Geschwindigkeit der Elektronen nach ihrem Austritt nur die Differenz an Erregungsenergie und Austrittsarbeit zur Geltung kommen. Bezeichnet man den der Austrittsarbeit äquivalenten Geschwindigkeitsverlust mit V', so lautet die Einsteinsche Gleichung in der Form, in der wir ihr Auftreten im Experiment erwarten können:

$$h\nu = \varepsilon V + \varepsilon V'.$$

Für die Austrittsarbeit selbst erhalten wir ebenfalls eine Beziehung, welche ihre eventuelle Elimination gestattet: die lichtelektrische Elektronenemission ist nach langen Wellen zu begrenzt. Die langwellige Erregungsgrenze ist in der Bedingung gegeben, daß die Energie $h\nu$ gerade nicht mehr zur Freimachung des Elektrons ausreicht, V also gleich Null, oder die Austrittsarbeit $\varepsilon V' = h\nu_0$, wo ν_0 nun die kleinste, also rote Grenzfrequenz der lichtelektrischen Erregung darstellt. Diese Größe ist eine Materialeigenschaft, so daß hierdurch sekundär allgemein die Geschwindigkeit der durch eine bestimmte Frequenz lichtelektrisch ausgelösten Elektronen von Material zu Material entsprechend der Änderung von ν_0 bzw. V' sich ändert.

2. Die Forderungen des Gesetzes.

Vier Forderungen des Quantengesetzes. Das Gesetz enthält vier prüfbare Forderungen: 1. Die Geschwindigkeit der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen ist nur durch die Größe des Energiequants, also die Frequenz der erregenden Strahlung, nicht aber durch die Intensität der erregenden Strahlung bedingt.

2. Die lichtelektrische Erregung muß mit zunehmender Frequenz bei allen Körpern eintreten, wie groß auch die Austrittsarbeit ist.

3. Die Geschwindigkeit der austretenden Elektronen muß mit wachsender Frequenz der erregenden Strahlung linear zunehmen.

4. Die Anzahl der ausgelösten Elektronen ist durch die Anzahl der Quanten $h\nu$, welche die absorbierte Strahlung enthält, gegeben, also a) proportional der Intensität für konstante Erregungsfrequenz ν, oder b) für konstante Intensität J um so kleiner, je höher die Erregungsfrequenz ν ist.

1. Das Lenardsche Grundgesetz. Die an erster Stelle genannte Forderung ist das Lenardsche Grundgesetz der lichtelektrischen Erregung (12). Eine kleine Tabelle gibt einige Messungen der Geschwindigkeit (v) der ausgelösten Elektronen bei Erregung mit gleicher Wellenlänge, aber

Digitized by Google

verschiedener Intensität (I): sie ergibt die Unabhängigkeit der v-Werte von I.

I	276	174	82	41
v	1,05—1,10	1,12	1,10	1,06

2. Der universelle Charakter des Effektes. Die zweite Forderung war die Möglichkeit, alle Körper lichtelektrisch zu erregen. Die Erregbarkeit ist gegeben durch die Größe der Austrittsarbeit, in welcher sich die Elektronenaffinität des betreffenden Körpers zu erkennen gibt. Je stärker elektronegativ ein Atom ist, d. h. je fester es Elektronen gekoppelt enthält, desto größer muß das Energiequantum sein, welches ein Elektron freimachen soll. Auch diese qualitative Folgerung wird durch die experimentellen Untersuchungen bestätigt.

3. Das lineare (ν, V)-Gesetz. Die dritte Folgerung ist die lineare Zunahme der Maximalgeschwindigkeit der ausgelösten Elektronen mit zunehmender Frequenz (abnehmender Wellenlänge). Die Zunahme von V mit ν war qualitativ schon durch die ersten Experimentaluntersuchungen Lenards sichergestellt. Aber die benutzten ν- (bzw. λ-) Bereiche waren zu klein, als daß ein Urteil über die Art der Zunahme möglich gewesen wäre: lineare und quadratische Funktionen stimmten gleich gut. Erst durch neuere Arbeiten darf als sichergestellt gelten, daß die von Einsteins Gesetz geforderte lineare Beziehung besteht.

4. Das Elster-Geitelsche Proportionalitätsgesetz. a) Die Proportionalität zwischen Anzahl der ausgelösten Elektronen, d. h. des lichtelektrischen Stromes und der erregenden Strahlung ist vor allem durch die Forschungen von Elster und Geitel (1, 2) sichergestellt. Abweichende Angaben in der Literatur beruhen sämtlich auf Konstruktionsfehlern der Zelle, besonders Isolationsfehlern oder Stromübergängen zwischen den Elektroden, oder auf falscher Behandlung der Zellen. Das Elster-Geitelsche Proportionalitätsgesetz bildet die Grundlage der lichtelektrischen Photometrie.

b) Dagegen ist die Proportionalität zwischen Elektronenstrom und Wellenlänge $\left(\text{bzw. } \frac{1}{\text{Frequenz}}\right)$ nicht gefunden. Nach den Untersuchungen von Pohl und Pringsheim, welche allein die Beziehung zwischen lichtelektrischem Strom und Wellenlänge für konstante absorbierte Energie untersucht haben, nimmt der normale lichtelektrische Strom im Gegenteil mit zunehmender Frequenz zu. Jedoch ist es wahrscheinlich, daß hierfür sekundäre Gründe maßgebend sind.

Die maximale Austrittsgeschwindigkeit. Es soll also für jede erregende Frequenz eine bestimmte maximale Austrittsenergie gegeben sein gleich $V = \frac{h\nu - h\nu_0}{\varepsilon} = \frac{h\nu - \varepsilon V'}{\varepsilon}$; kleinere Geschwindigkeit der austretenden Elektronen ist natürlich möglich, da die maximale Geschwindigkeit nur

Digitized by Google

solche Elektronen haben werden, welche aus der obersten Schicht kommen. Die aus tieferen Schichten entweichenden Elektronen werden durch Zusammenstöße mit Atomen Energieverluste erleiden.

3. Die experimentelle Prüfung des Gesetzes.

Experimentelles. Der gemäß der Theorie einzig durch ν bedingte Grenzwert wird gewöhnlich Maximumenergie, maximales Aufladungspotential oder Maximumpotential genannt, je nach Art der Messung, welche zur Bestimmung dieses Wertes führt. Messungsmethoden zur Untersuchung der Richtigkeit der Forderung und zur quantitativen Bestimmung des funktionellen Zusammenhanges sind folgende:

a) Die von einer Platte P_1 durch Licht ausgelösten Elektronen treten in ein verzögerndes Feld ein. Es wird der gegen das Feld anlaufende, die Platte P_2 erreichende Elektronenstrom mit dem Galvanometer G gemessen und das Gegenfeld P_2, P_1 (also P_2 negativ geladen) so lange verstärkt, bis der Strom auf Null sinkt. Die dann anliegende Spannung bringt alle ausgelösten Elektronen wieder zur Platte P_1 zurück, sie entspricht der Maximalgeschwindigkeit V (wie gewöhnlich in Volt gemessen) der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen.

b) Die positive Aufladung einer isolierten Platte P unter Bestrahlung von Licht verschiedener Frequenzen wird mit einem Elektrometer gemessen.

c) Die lichtelektrisch ausgelösten Elektronen werden durch ein senkrecht zu ihrer Bewegungsrichtung wirkendes homogenes magnetisches Feld geführt. Entsprechend ihrer Geschwindigkeit werden sie verschieden stark abgelenkt, sie werden in ein „magnetisches Spektrum" auseinandergezogen. Jeder Richtung 1, 2, 3 usw. entspricht eine bestimmte Geschwindigkeit (für 1 kleiner als 2 usw.); durch Messung des Elektronenstromes in den verschiedenen Ablenkungswinkeln wird die Geschwindigkeitsverteilung erhalten, d. h. die Anzahl der mit bestimmter Geschwindigkeit emittierten Elektronen als Funktion dieser Geschwindigkeit. Die wahren Verteilungen werden bei dieser in ihrer Ausführung schwierigen Methode leicht durch zu große Breite des Spaltes, durch welchen die Elektronen in die Messungskammer gelangen, etwas entstellt.

Fig. 32.

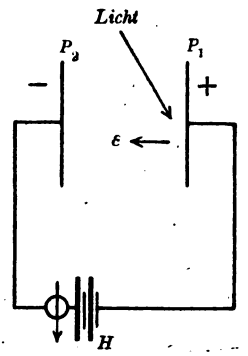


Fig. 33.

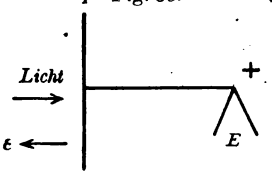
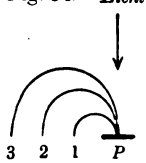


Fig. 34.



Abweichende Ergebnisse von Ramsauer und Millikan. Untersuchungen von großer Sorgfalt sind nach Methode a) vor allem von Millikan (13, 14, 15), dann von Hennings und Kadesch (8, 9) und Sabine (20), nach Methode c) von Ramsauer (17, 18, 19) ausgeführt. Merkwürdigerweise führen beide Methoden zu entgegengesetzten Ergebnissen. Während

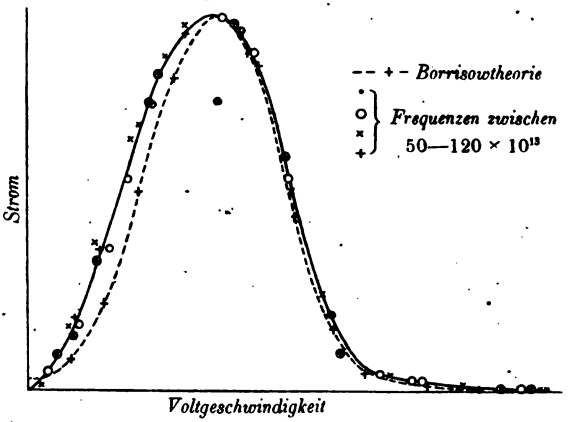
Digitized by Google

Millikan eine von der Erregungsfrequenz abhängige Maximalgeschwindigkeit der austretenden Elektronen findet, kommt Ramsauer zu dem Resultat, daß eine durch das $h\nu$-Gesetz festgelegte Maximalgeschwindigkeit nicht besteht.

Ramsauers Versuche. Wenden wir uns zunächst zu diesen Versuchen. Seine Methode gibt die zu jeder Voltgeschwindigkeit gehörenden Elektronenzahlen. Das überraschende Resultat Ramsauers ist, daß die Form der Verteilungskurve der Voltgeschwindigkeiten unabhängig ist von der Frequenz des erregenden Lichtes.

Fig. 35 gibt die Verteilungskurven, auf gleiches Maß umgerechnet, nach Ramsauer. Typisch ist der asymptotische Einlauf in die x-Achse sowohl nach kleinen wie nach großen Geschwindigkeiten hin. Der lang-

Fig. 35.



same Anstieg bei kleinen Geschwindigkeiten ist erklärt durch die mannigfachen Störungen und Kräfte, welche die Austrittsgeschwindigkeit der vom Atom losgelösten Elektronen herabsetzen. Eine bestehende Maximalgeschwindigkeit fordert aber ein scharfes Schneiden des ablaufenden Astes hinter dem Maximum mit der Abszisse.

Millikans Maximumpotential. Dieses Charakteristikum des „Maximalpotentials" findet nun Millikan bei den nach der ersten Methode ausgeführten Messungen. Die folgende Fig. 36 stammt aus seinen Messungen an Natrium. Die Abszisse gibt die zwischen P_1 und P_2 liegenden Spannungen, die Ordinate die bei den entsprechenden Spannungen gemessenen Aufladungen der Platte P_2 während einer bestimmten Belichtungszeit von P_1 (gewöhnlich 30″): bei einem bestimmten Gegenfelde setzt die lichtelektrische Aufladung der Platte sehr plötzlich ein. Die entsprechenden Zahlen enthält für eine der Kurven die folgende Tabelle.

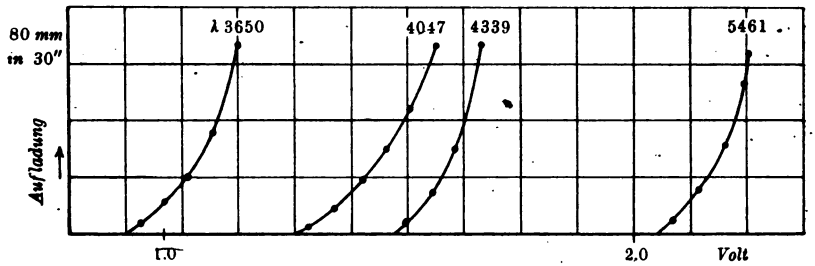
Digitized by Google

Lithiumelektrode. λ 4339 Å.-E. Aufladungen in 30″.

Gegenfeld $P_2 P_1$ in — Volt	Einfache spektrale Zerlegung	Doppelte spektrale Zerlegung	Gegenfeld $P_2 P_1$ in — Volt	Einfache spektrale Zerlegung	Doppelte spektrale Zerlegung
0,0	1,2	0	0,7	8,7	0,0
0,1	1,2	—	0,8	14,5	2,0
0,2	1,5	—	0,85	—	4,5
0,3	2,0	—	0,9	42,0	8,0
0,4	3,0	—	0,95	—	15,0
0,5	4,0	—	1,0	93	24,0
0,6	5,5	0,0	5,74	2595	591

Bei der großen Empfindlichkeit seiner Methode, und vor allem bei Berücksichtigung des steilen Verlaufes der Kurven ist an der Deutung dieses Meßergebnisses nicht zu zweifeln. Es wird eine Maximalgeschwindigkeit, wie unten zu zeigen ist, linear abhängig von der Frequenz des erregenden Lichtes, gefunden.

Fig. 36.



Die wesentlichste Fehlerquelle dieser Messungen ist die peinlichste Vermeidung allen „falschen Lichtes“. Selbst geringe Spuren zerstreuten kurzwelligeren Lichtes, die auf die Elektrode fallen, täuschen wegen der stark anwachsenden Lichtempfindlichkeit der Metalle mit höheren Frequenzen einen asymptotischen Einfall der Kurve in die x-Achse vor. Millikan hat darauf wohl in gleicher Weise wie Ramsauer geachtet (19). In der vorstehenden Tabelle sind daher die Werte angegeben, die Millikan mit einfacher (Prisma) und doppelter (Prisma und Filter) spektraler Zerlegung erhielt. Der erheblich schärfere Anstieg der zweiten Zahlenreihe spricht für seine Deutung, er legt auch nahe, den ersten langsamen Anstieg auf Spuren kurzwelligeren Lichtes zurückzuführen.

Oberflächeneinflüsse. Übereinstimmende Ergebnisse, wie Millikan an Lithium und Natrium, finden Hennings und Kadesch an Magnesium und Aluminium. Letztere erkennen auch eine weitere Fehlerquelle: Die Steilheit der Kurven, besonders bei Magnesium, wird mit der Zeit

Digitized by Google

schlechter: es sollen langsam, von einzelnen Stellen ausgehend, Oberflächenschichten auftreten, welche andere Maximalpotentiale als das reine Metall, von dem ebenfalls noch Stellen vorhanden sind, haben; der scharfe Einfall der Stromkurve wird also, unter anderem weil auch die Größe $\varepsilon V'$ verändert wird, in eine aus zwei Kurven sich zusammensetzende flachere Einfallskurve entstellt (7).

Ramsauers Verteilungsfunktion. Während dieses Resultat von Millikan usw. durch seine Einfachheit besticht, so hat Ramsauer ein Ergebnis erhalten, welches einen universellen Charakter hat: Die Form der Geschwindigkeitsverteilungskurve ist für alle Wellenlängen die gleiche, sie ist sogar für die untersuchten Metalle Zink, Messing und Gold fast dieselbe. Die oben gegebene Fig. 35 enthält alle an Zink für λ 186, 202, 214, 224, 256, 285 $\mu\mu$ gemessenen Kurven, berechnet auf gleiche Lage und Höhe des Maximums, mit quadratischer Abszisse (Quadrate der Geschwindigkeit, also Voltgeschwindigkeit entsprechend $V = \frac{m v^2}{2\varepsilon}$). Wir sehen die vollkommene Übereinstimmung des Verlaufes dieser Verteilungskurven für alle Wellenlängen.

Gleichartige Versuche von Richardson und Compton gaben nicht dieses klare Resultat, enthalten aber wohl auch mehr Fehlerquellen und unsicherere Berechnungsweisen als die Ramsauersche Arbeit.

Eine Übereinstimmung dieser Ramsauerschen Kurve mit einer theoretischen Kurve ist nicht vorhanden. Am besten wird sie noch dargestellt durch die Beziehung, welche Borrisow über die Energieverteilung in den Phosphorbanden aufgestellt hat.

Erklärung der widersprechenden Ergebnisse von Ramsauer und Millikan. Eine Klärung zwischen Ramsauer und Millikan scheint also noch nicht erreicht. Fehlerquellen ernsterer Art sind in beiden sorgfältigen Untersuchungen nicht zu finden. Vielleicht kann bemerkt werden, daß das Millikansche Resultat mit einfacheren Atomen (Na, Li, Mg, Al) erhalten ist als das Ramsauersche (Zn, Au, Messing), daß frische Natrium- und Lithiumflächen vielleicht sauberer sind als andere Metalle, wie ja auch die Messungen von Hennings und Kadesch an Magnesium und Aluminium schon Komplikationen zeigen. Möglicherweise liegt die Aufklärung aber doch gar nicht weit. Es ist außer Frage, daß die Millikansche Meßmethode sehr viel empfindlicher ist als die von Ramsauer; bekannt ist ferner, daß die Anzahl der Elektronen, welche mit Maximalgeschwindigkeit entweichen, sehr klein ist, so klein, daß eine Korrektionsgröße in Ramsauers Versuchen für Elektronen hoher Geschwindigkeit von gleicher Größe wie die gemessenen Ströme ist. So bestehen beide Resultate zu Recht (4). Millikan erhält tatsächlich jene wenigen mit voller $h\nu$-Geschwindigkeit weggehenden Elektronen,

Digitized by Google

während Ramsauer das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz der weitaus größten Zahl der ausgelösten Elektronen bestimmt.

Bestätigung der linearen (ν, V)-Funktion. So stehen Ramsauers Ergebnisse auch sonst wenigstens nicht im Widerspruch zur Theorie: sie

Fig. 37.

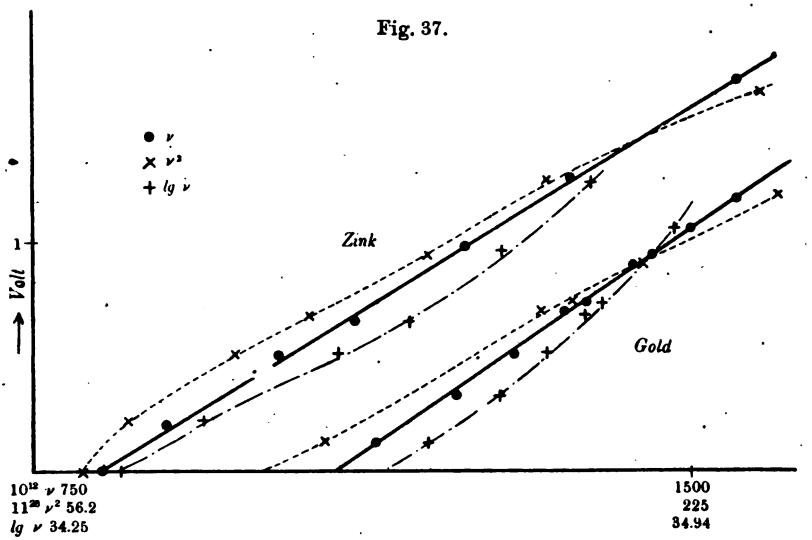
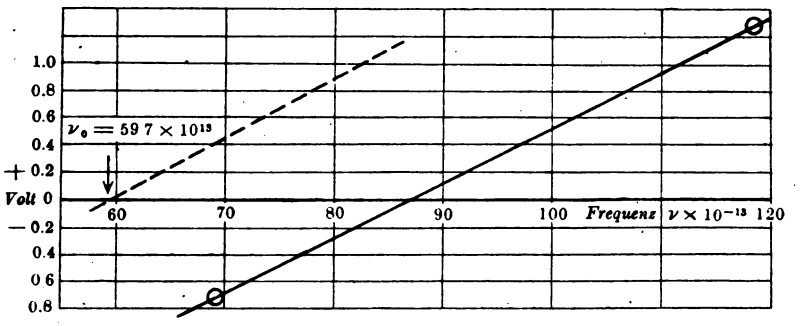


Fig. 38.



geben eine sehr scharfe Bestätigung des geradlinigen Verlaufes der (ν, V)-Kurve. In der vorstehenden Fig. 37 sind die Messungen an Zink und Gold für den Frequenzbereich $\left(\nu = \frac{c}{\lambda}\right)$ 800 bis $1600 \cdot 10^{12}$ eingetragen, und zwar die Austrittsgeschwindigkeiten (z. B. das Maximum der Verteilungskurve) als Funktion von ν, ν^2 und $\lg \nu$: nur die lineare Einsteinsche Beziehung stimmt mit den Messungen. Das ent-

Digitized by Google

sprechende Ergebnis hat auch Millikan bei Versuchen im Frequenzbereich von rund 440 bis $1200 \cdot 10^{12}$ (λ 680 bis 254 $\mu\mu$) erhalten. Die nach Fig. 36 aus Schnittpunkt der Aufladekurve mit der Voltabszisse bestimmten Maximumpotentiale sind ebenfalls eine lineare Funktion von der Frequenz ν (Fig. 38). So ergänzen sich die beiden Untersuchungen zu einer Bestätigung in einem Frequenzbereich von rund zwei Oktaven.

Ramsauers maximale Geschwindigkeiten. Noch ein anderes Ergebnis der Ramsauerschen Untersuchung steht wenigstens nicht im Widerspruch zur quantentheoretischen Forderung: die höchste beobachtete Voltgeschwindigkeit der durch die Frequenz ν ausgelösten Elektronen ist immer noch kleiner, als der Theorie entspricht, also für sie $h\nu > \varepsilon V$. In der folgenden Tabelle sind Wellenlänge und Schwingungszahl $\left(\nu = \frac{c}{\lambda}\right)$ der erregenden Strahlung, die aus $\frac{h\nu}{\varepsilon} = V$ berechneten Einsteinschen Maximalgeschwindigkeiten und unter V' die aus Ramsauers Messungen extrapolierten Schnittpunkte der Verteilungskurven und der Abszisse (also die maximale Geschwindigkeit) eingetragen:

λ	$\nu \times 10^{-12}$	V	V'
400	750	3,5	—
350	857	3,6	0,21
300	1000	4,1	1,26
250	1200	5,0	2,70
200	1500	6,2	4,86
186	1690	6,7	5,67

Quantitative h-Bestimmung. Millikan hat seine Ergebnisse noch in anderer Weise zu einer quantitativen Prüfung der Einsteinschen Theorie verwendet. Wir schreiben hierzu die Einsteinsche Formel $\varepsilon V = h\nu - \varepsilon V' = h(\nu - \nu_0)$

$$\text{a)} \quad \frac{V}{\nu - \nu_0} = \frac{h}{\varepsilon} = \text{const},$$

$$\text{b)} \quad h\nu_0 = \varepsilon V'.$$

Hierin liegen zwei Möglichkeiten der direkten Bestimmung der Planckschen Konstanten h. Führen sie zu den gleichen Zahlenwerten wie die Bestimmungen aus anderen Gebieten, so können wir das Ergebnis mit Recht im Millikanschen Sinne deuten: als Bestätigung der Einsteinschen Formel.

Digitized by Google

Ist der lineare Verlauf der (ν, V)-Kurve nachgewiesen, so folgt aus der Messung der Voltgeschwindigkeit bei zwei verschiedenen Erregungsfrequenzen

$$\begin{aligned} h\nu_1 &= \varepsilon(V_1 + V') \\ h\nu_2 &= \varepsilon(V_2 + V') \\ \hline \frac{h}{\varepsilon} &= \frac{\Delta V}{\Delta \nu}. \end{aligned}$$

Die Neigung der (ν, V)-Kurve gibt die Konstante h, da der Wert des Elementarquantums bekannt ist.

Es wurde erhalten von Millikan (M) bzw. mit gleicher Methode von Hennings und Kadesch (H und K) und Sabine (S) an

Lithium (M) (13, 14, 15) . . .	$h = 6{,}584 \cdot 10^{-27}$	erg sec
Natrium (M)	$h = 6{,}569 \cdot 10^{-27}$	„
Magnesium (H und K) (9, 10) .	$h = 6{,}45 \cdot 10^{-27}$	„
Aluminium (H und K)	$h = 6{,}41 \cdot 10^{-27}$	„
Kupfer (S) (20)	$h = 6{,}68 \cdot 10^{-27}$	„
Zink (S)	$h = 6{,}70 \cdot 10^{-27}$	„
Cadmium (S)	$h = 6{,}57 \cdot 10^{-27}$	„

Die Messungen von Sabine (20) sind im äußersten Ultraviolett ($\lambda_{min} = 1250$ Å.-E.) ausgeführt.

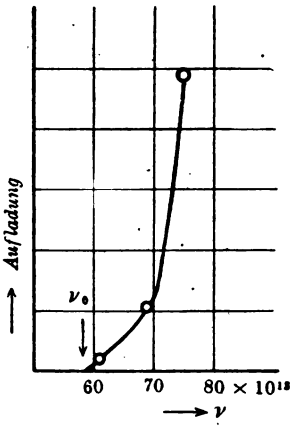
Die Werte stehen in der Tat mit anderen h-Bestimmungen, wie wir sie aus Resonanz- und Ionisierungspotential oder aus Röntgenstrahlerregung erhalten hatten, in vollkommener Übereinstimmung; als Präzisionsbestimmung sind sie dagegen nicht anzusprechen, da die Fehlerquellen bei Bestimmung des Maximumpotentials vorerst noch zu unklar sind. Aber der Beweis für die Richtigkeit der Einsteinschen Gleichung ist hiermit erbracht.

Erregungsgrenze und Kontaktpotential. Offenbar ist auch die langwellige Grenze der lichtelektrischen Empfindlichkeit zu weiteren Untersuchungen geeignet. Nach Einstein wird die Austrittsarbeit $\varepsilon V'$ mit dem Kontakt- oder Voltapotential der betreffenden Elektrode identifiziert. Ist einerseits dieses, andererseits die langwellige Erregungsgrenze meßbar, so ist auch die Gleichung $h\nu_0 = \varepsilon V'$ prüfbar; der Schnittpunkt der (ν, V)-Kurve mit der ν-Achse muß die langwellige Erregungsgrenze sein, wenn die Kurve um die Größe V' parallel sich selbst verschoben ist. Oder es muß die Ordinate $-V$ der beobachteten Kurve (ν, V) bei der Abszisse ν_0, wenn diese langwellige Erregungsgrenze anderweitig bestimmt ist, gleich dem Kontaktpotential der Elektrode sein. Auch diese Untersuchungen sind von Millikan ausgeführt. In Fig. 39 ist eine direkte Bestimmung

Digitized by Google

von ν_0 an einer Natriumelektrode gegeben, und in Fig. 38 wird der gleiche Wert erhalten, wenn die beobachtete (ν, V)-Kurve parallel sich selbst um das Kontaktpotential verschoben ist.

Fig. 39.



In Zusammenhang mit dieser Bestätigung der Einsteinschen Theorie ist es von Interesse, zu untersuchen, ob eine weitere Folgerung bestätigt ist, nämlich ob die Kontaktpotentialdifferenz K zwischen zwei Metallen 1 und 2 direkt durch die Differenz der langwelligen Erregungsgrenze gegeben ist, also durch die Formel.

$$K_{(1,2)} = \frac{h}{\varepsilon}(\nu_0^1 - \nu_0^2).$$

Millikan konnte zeigen, daß diese einfache Beziehung für Natrium und Lithium offenbar nicht gilt. Dagegen enthält seine als Ersatz für die Einsteinsche Beziehung aufgestellte Gleichung, wie Pringsheim (16) gezeigt hat, keinen neuen Gedanken, sondern stellt nur eine Identität zur ursprünglichen Einsteinschen lichtelektrischen Gleichung dar, so daß ihre Bestätigung keinen neuen Gesichtspunkt liefert. Andererseits haben Hennings und Kadesch für Mg, Al, Sn, Cu, Fe, Zn die Einsteinsche Formel für die Kontaktpotentialdifferenzen bestätigt. Ist die Frage somit noch nicht geklärt, so scheint doch sicher, daß die langwellige Grenze der lichtelektrischen Erregbarkeit eines Metalles geradezu das quantitative Maß für seine Stellung in der Spannungsreihe gibt (Pohl und Pringsheim, Krüger). Hierin liegt letzten Endes wohl auch die Aufklärung aller bei Untersuchung von gasbeladenen und gasfreien Elektroden gefundenen lichtelektrischen Erscheinungen.

4. Der lichtelektrische Effekt von Flüssigkeiten.

Hier liegen zwar sehr zahlreiche Untersuchungen vor, aber keinerlei Ergebnisse, welche für die Prüfung der Quantentheorie in Betracht kommen. Im Prinzip werden die Verhältnisse auch hier so liegen, wie im folgenden Abschnitt über Gase beschrieben ist.

5. Die lichtelektrische Erregung von Gasen.

Die lichtelektrische Erregung von Gasen, d. h. die Ionisation von Gasen durch optische Wellenlängen, darf als sichergestellt betrachtet werden. Es ist vor allem das Verdienst von Lenard, nachgewiesen zu haben, daß reinste Gase — chemisch rein und frei von allem Staub — durch Luft ionisiert werden. Die äußerst schwierigen Messungen so auszuführen, daß quantitative Folgerungen aus ihnen zu ziehen sind, ist vor allem wegen der sehr kurzen Wellenlängen noch nicht gelungen.

Digitized by Google

Daher eignen sich die Resultate auch nicht zu einer direkten Prüfung der Quantentheorie. Nur qualitative Vergleiche sind zulässig.

Ionisationspotential und Photoeffekt. Die zur Abtrennung eines Elektrons von einem Gasmolekül oder Gasatom erforderliche Arbeit ist durch anderweitige Versuche bekannt. Die Messung dieser Ionisierungsspannung oder Ionisierungsarbeit ist im Kapitel I behandelt. Die Bestimmungen sind so ausgeführt, daß die Gasmoleküle mit Elektronen wachsender Geschwindigkeit bombardiert werden, bis deren Energie so groß geworden ist, daß die Energie eines Stoßes genügt, von dem getroffenen Atom (oder Molekül) ein Elektron abzutrennen, also das Gas zu ionisieren. Es liegt im Sinne der Quantenvorstellung, die zur Abtrennung eines Elektrons durch Stoß erforderliche Energie des Ionisationspotentials εV_J gleichzusetzen der Energie $h\nu_\infty$, welche als elektromagnetische Strahlung der Frequenz ν_∞ gerade ionisieren kann.
Notwendige Bedingung für das Eintreten einer solchen Ionisation durch Strahlung ist die Absorption der betreffenden Strahlung durch das Gas. Aber diese Bedingung ist nicht hinreichend. Das Energiequantum der Strahlung, die Größe $h\nu$, muß erst eine gewisse Grenze überschritten haben, ehe das Elektron abgetrennt wird. Es sind aus spektroskopischen Untersuchungen der Absorptionsspektra genügend Fälle bekannt, in denen zwar Absorption bestimmter Frequenzen, aber keine Ionisation eintritt. Wir haben diese aus der Bohrschen Atomtheorie folgende Frage im Kapitel II schon eingehend behandelt und können auf diese Überlegungen hier verweisen. Erst dann, wenn das als Strahlung übertragene Energiequantum so groß ist, daß ein Elektron aus seiner Grundbahn direkt in unendliche Entfernung vom Atom — d. h. ganz außerhalb der rückziehenden Atomkräfte — gebracht wird, tritt eine Ionisierung ein, es wird „elektrisch frei" (nach Starks Ausdrucksweise). So bilden also die Versuche von Lenard über die Ionisation von Gasen durch Strahlung eine weitgehende Bestätigung der Quantentheorie. Auch gewisse Erscheinungen der Photochemie können als Spezialfall des lichtelektrischen Prozesses betrachtet werden.

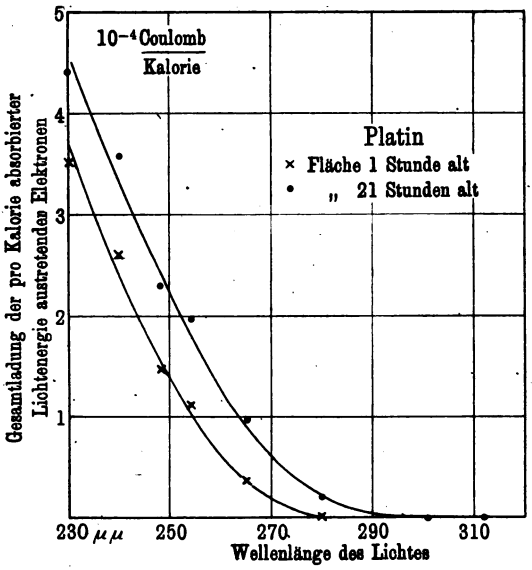
6. Der Nutzeffekt des photoelektrischen Effektes.

Frequenzbeziehung und Äquivalenzgesetz. Die Einsteinsche Gleichung bezeichnet man auch als „Frequenzbeziehung". Sie sagt ja: wenn durch Absorption eines Quantums $h\nu$ ein Elektron frei gemacht wird, so ist dessen Voltgeschwindigkeit $V = \frac{h\nu}{\varepsilon}$. Messungen über die Zahl der unter Einwirkung einer bestimmten Strahlungsintensität emittierten Elektronen, also die Gültigkeit des Äquivalenzgesetzes, liegen zwar viele vor, jedoch sind einzig die Messungen von Pohl und Pringsheim für

Digitized by Google

Folgerungen verwertbar: nur sie haben die absorbierte Strahlung absolut, d. h. also in gcal gemessen. Da über die optischen Daten von Metalloberflächen (Absorptions- und Reflexionskoeffizient) vor allem im Ultravioletten noch immer Unsicherheit herrscht, Einflüsse der Oberflächenbeschaffenheit vielfach unbekannt sind — was ist eine Oberfläche? —, so wird die Versuchsanordnung so gewählt, daß alle auffallende — natürlich streng monochromatische und absolut mit einer Thermosäule gemessene — erregende Strahlungsenergie von der zu untersuchenden Metalloberfläche absorbiert wird. Die Versuchsfläche bildet einen Teil der Oberfläche eines schwarzen Körpers *); dieser hat nur eine kleine Öffnung zum Eintritt der erregenden Strahlung. So sind Pohl und Pringsheim in der Lage, die von 1 gcal Strahlung bestimmter Frequenz ausgelöste Zahl von Elektronen zu messen.

Fig. 40.



Vorausgesetzt für diese Berechnungsart ist die Proportionalität von elektrischem Strom (das ist die Zahl der pro Sekunde ausgelösten Elektronen) mit der erregenden Strahlungsenergie bei gleicher Frequenz. Diese ist für größte und kleinste Erregungsenergien von Elster u. Geitel einwandfrei bewiesen.

Lichtelektrische Ausbeute. Unter lichtelektrischer Ausbeute versteht man den Bruchteil der absorbierten Strahlungsenergie, welche in kinetische Energie freiwerdender Elektronen umgesetzt wird. Sie beträgt etwa 2 bis 3 Proz. Scheinbar nicht im Einklang mit der Quantentheorie ist die Zunahme der Anzahl der emittierten Elektronen mit der Frequenz. Eine bestimmte Strahlungsintensität, z. B. 1 gcal, enthält um so mehr Quanten $h\nu$, je kleiner ν, je größer also die Wellenlänge ist. Zu fordern wäre also eine mit abnehmender Wellenlänge (zunehmender Frequenz) abnehmende Anzahl von emittierten Elektronen: also ein geradliniger Verlauf der Strom-

*) Z. B. eine innen versilberte Hohlkugel, auf deren Boden das Amalgam liegt.

Digitized by Google

frequenzkurve mit plötzlichem Sprung von Null auf den Maximalwert bei der langwelligen Erregungsgrenze und dann mit einer Neigung im entgegengesetzten Sinne wie die Pohl-Pringsheimsche Kurve (Fig. 40). Die Verteilungsfunktion Ramsauers zeigt uns aber schon, daß der weitaus größte Teil der ausgelösten Elektronen wesentlich kleinere Geschwindigkeiten hat, als aus dem $h\nu$-Gesetz folgt. Hierfür sind die den Elektronenaustritt hemmenden Kräfte im Metall und in seiner Oberfläche verantwortlich. Je höher die Frequenz des erregenden Lichtes ist, desto größer wird die Geschwindigkeit der freigemachten Elektronen, desto mehr Elektronen werden also die Metalloberfläche verlassen können, weil die hindernden Kräfte zwar noch die Austrittsgeschwindigkeit herabsetzen, aber nicht mehr den Austritt ganz verhindern können. Zweifellos liegt hierin die Erklärung für die Zunahme der Zahl der austretenden Elektronen mit abnehmender Erregungswellenlänge, für die somit nur scheinbare Zunahme der Zahl der ausgelösten Elektronen.

7. Zwei Schwierigkeiten in der quantentheoretischen Deutung des Photoeffektes.

Ionisationsfrequenz der Dämpfe und Erregungsfrequenz fester Atome. Während bei Gasen die Frequenz, welche Elektronen auszulösen vermag, mit der übereinstimmt, welche sich aus dem Ionisationspotential nach $h\nu = \varepsilon V$ berechnet, so fehlt eine analoge Beziehung für feste Körper und ihre Dämpfe bisher vollständig. Wir wissen, daß Alkalidämpfe durch Elektronen von 4 bis 5 Volt oder Strahlung der Wellenlänge zwischen 240 und 300 $\mu\mu$ ionisiert werden, während vielmals längere Wellen, also kleinere Quanten, schon Elektronen von festem Alkalimetall auslösen können. Ferner besteht vorerst noch keine quantentheoretische Deutung des selektiven Photoeffektes. Daß die lichtelektrische Auslösung von Elektronen von festen Metallen leichter zu erzielen ist, als von Metalldampfatomen, ist zu erwarten, wenn man annimmt, daß der normale Photoeffekt in der Auslösung sehr locker gebundener Leitungselektronen besteht, während der selektive Effekt in der Loslösung des nach Habers Anschauung gelockerten Elektrons im Gitter Metallion-Elektron besteht. Zwischen Frequenz des selektiven Effektes ν_S, Ionisationsfrequenz des Dampfatoms ν_J und Sublimationswärme σ würde hiernach eine Beziehung bestehen müssen, welche sich bei erster Überprüfung wenigstens so weit bestätigt findet, daß die großen Differenzen der ν_S für verschiedene Alkalimetalle herauskommen, obgleich ihre ν_J fast gleich sind. Eine solche Auffassung würde sich vielleicht auch auf die Elektronenemissionsmaxima im Röntgenstrahlgebiet übertragen lassen.

Digitized by Google

Die Geschwindigkeit der sekundären Röntgenstrahlelektronen. Wir hatten oben gezeigt, daß die durch Röntgenstrahlen erregten Elektronen entsprechend dem Quantengesetz mit einer durch die Frequenz der erregenden Strahlung gegebenen Voltgeschwindigkeit $V = \frac{h\nu}{\varepsilon}$ emittiert werden. Die Röntgenimpulse breiten sich kugelförmig vom Emissionszentrum aus; wenn aber in noch so großer Entfernung von der Strahlenquelle Röntgenstrahlen, also die im sehr kleinen Raumwinkel enthaltene Energie, auf Materie fallen, so lösen sie dortselbst Elektronen aus, deren Zahl zwar durch die Intensität, deren Geschwindigkeit aber allein durch die Frequenz gegeben ist, und die so groß ist wie die Geschwindigkeit des Elektrons, welches den ganzen Röntgenimpuls erregt hat. Hier liegt noch das große Geheimnis der Quantentheorie, welches das Wesen des Quantums, seine Lebensgeschichte, enthält. Die beschriebene Schwierigkeit ist ja wohl keine andere als die, welche uns bei der Erklärung der Interferenzerscheinungen und des Dopplereffektes entgegentritt, wenn man die Quantentheorie in voller Konsequenz bis zur Anschauung des Lichtquantums durchführt. Versuche, die Einsteinsche Auffassung der Lichtquanten als gerichtete Strahlung, als „Nadelstrahlung", zu prüfen, erscheinen zwar möglich, fehlen aber zurzeit noch.

Literaturverzeichnis.

Zusammenfassende Bearbeitungen.

Hallwachs. Lichtelektrizität, in Marx' Handb. d. Radiologie.
Pohl, R. und Pringsheim, P. Die lichtelektrischen Erscheinungen. Sammlung Vieweg, Heft 1.
Schweidler, E. v. Photoelektrizität, in Graetz' Handb. d. Elektrizität.

Originalliteratur.

(1) Elster, J. u. Geitel, H. Über die Vergleichung von Lichtstärken auf lichtelektrischem Wege. Wied. Ann. **48**, 625, 1893.
(2) —— Die Proportionalität von Lichtstärke und Photostrom. Phys. ZS. **14**, 741, 1913.
(3) Gehrcke, E. u. Janicki, L. Die Abhängigkeit des photoelektrischen Aufladepotentials vom Material. Ann. d. Phys. **47**, 679, 1915. (Einfluß des absorbierten Gases.)
(4) Gerlach, W. Die experimentellen Bestätigungen der Quantentheorie. Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **1**, 28, 1920.
(5) Haber, F. Beitrag zur Kenntnis der Metalle I. Berl. Ber. 1919, S. 501.
(6) —— Beitrag zur Kenntnis der Metalle II. Berl. Ber. 1919, S. 990.
(7) Hennings, A. E. Die Emissionsenergie von Lichtelektronen von hautbedeckten und nicht homogenen Oberflächen. Phys. Rev. (2) **10**, 78, 1917. (Theoretische Bemerkungen zu Messungen von Hennings und Kadesch, Nr. 9, 10.)

Digitized by Google

(8) Hennings, A. E. Die Bedeutung gewisser neuerer Beobachtungen beim Verlauf von Experimenten über den Temperaturkoeffizienten des Kontaktpotentials. Phys. Rev. (2) **10**, 89, 1917. (Fortsetzung zu 7.)
(9) Hennings, A. E. u. Kadesch, W. H. Über die von verschiedenen Metallen angenommenen Photopotentiale, welche durch Licht gegebener Frequenz angeregt werden. Phys. Rev. (2) **8**, 209, 1916. (Mg, Al, Zn, Fe, Sn, Cu.)
(10) —— Photoelektrische Bestimmung von h an Metallen. Phys. Rev. (2) **8**, 221, 1916.
Magnesium . . λ 3651 — 2302, $h = (6{,}45 \pm 2$ Proz.$) \cdot 10^{-27}$ erg sec,
Aluminium . . λ 3132 — 2302, $h = (6{,}41 \pm 2$ „ $) \cdot 10^{-27}$ „
(11) Krüger, F. Über den Parallelismus von lichtelektrischer Empfindlichkeit und Voltaeffekt. ZS. f. Elektrochem. **20**, Nr. 19/20, 1916.
(12) Lenard, Ph. Über die lichtelektrische Wirkung. Ann. d. Phys. **8**, 149, 1902.
(13) Millikan, R. A. Einsteins lichtelektrische Gleichung und Kontaktpotential. Phys. Rev. (2) **7**, 18, 1916.
(14) —— Eine direkte lichtelektrische Bestimmung der Planckschen Konstanten h. Phys. Rev. (2) **7**, 355, 1916.
(15) —— Quantenbeziehungen beim lichtelektrischen Effekt Phys. ZS. **17**, 217, 1916.
(16) Pringsheim, P. Bemerkungen über den Zusammenhang zwischen lichtelektrischem Effekt und Kontaktpotential. Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 606, 1919. Nachweis, daß Millikans Beziehung für das Kontaktpotential keine neue Aussage enthält, sondern aus Einsteins Gleichung folgt.
(17) Ramsauer, C. Über eine direkte magnetische Methode zur Bestimmung der lichtelektrischen Geschwindigkeitsverteilung. Ann. d. Phys. **45**, 961, 1914.
(18) —— Über die lichtelektrische Geschwindigkeitsverteilung und ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge. Ann. d. Phys. **45**, 1121, 1914.
(19) —— Erwiderung auf Millikans Kritik meiner lichtelektrischen Arbeiten. Ann. d. Phys. **52**, 483, 1917.
(20) Sabine, P. E. Lichtelektrische Messungen mit Schumannstrahlen. Phys. Rev. **9**, 260, 1916.

VII.

Photochemie.

Literaturverzeichnis auf S. 134.

1. Einleitung und Grundbegriffe.

Chemische und physikalische Photochemie. Bekanntlich wird der Verlauf mancher chemischen Reaktionen sehr entscheidend von gleichzeitiger Bestrahlung, d. h. Zufuhr von elektromagnetischer Energie, beeinflußt. Alle diese Erscheinungen gehören in das Gebiet der Photochemie.

Digitized by Google

Die Entwickelung der Photochemie erfolgt auf zwei getrennten Wegen: dem chemischen und dem physikalischen. Ersterer führt zur Kenntnis der chemischen Reaktionsprodukte unter Einfluß des Lichtes auf Reaktionen. Der zweite Weg soll zur Erkenntnis des Wesens der Lichtwirkung führen, und die Erscheinung des Lichteinflusses auf physikalische Grundgesetze zurückführen. Die Wirkung des Lichtes kann so weit gehen, daß gewisse Reaktionen ohne Lichteinfluß überhaupt nicht, unter Lichtzutritt aber momentan, explosionsartig erfolgen, oder daß eine Substanz *A*, z. B. unter Einfluß von langwelligem Licht, sich in eine andere Substanz *B* verwandelt, unter kurzwelligem Licht dagegen *B* in *A*. Die Reaktionen können aufbauende sein (Photosynthese) oder abbauende (Photolyse). Diese Beispiele beweisen, daß das Licht nicht eine beschleunigende Wirkung auf die Dunkelreaktion ausübt, sondern daß das Licht einen ganz speziellen Reaktionsverlauf zu ganz anderen Endprodukten hin bedingen kann. In experimenteller Hinsicht liegt hier ein großes Material an Beobachtungen und Erfahrungen vor, dessen theoretische Deutung noch sehr weit zurück ist. Versuche einer einheitlichen Auffassung aller chemischen Reaktionen, einschließlich der photochemischen, als Folge von innermolekularem, elektromagnetischem Energieaustausch, wie z. B. von J. Perrin, sind vorerst kaum mehr als Spekulationen. Auf Untersuchungen über die Lichtreaktionen von Plotnikow (16) in theoretischer und experimenteller Richtung sei hingewiesen.

Gesetze von Wittwer und Bunsen und Roscoe. Als physikalische Grundgesetze der photochemischen Reaktionen gelten die Gesetze von Wittwer und von Bunsen und Roscoe. Wenn Licht chemisch wirken soll, so muß beim Durchgang durch die Reaktionssubstanzen die zur Herbeiführung der Reaktion erforderliche Energie absorbiert werden; die unter Lichteinfluß umgesetzte Stoffmenge ist proportional dem Produkt aus Intensität der absorbierten Strahlung und der Bestrahlungsdauer: das Gesetz der Äquivalenz von Expositionsdauer und Strahlungsintensität oder das Lichtmengengesetz.

Chemische und thermische Absorption. Wir stellen als Grundlage den Satz auf, daß nur die Lichtmenge chemisch wirken kann, welche absorbiert wird. A priori werden also nur die Wellenlängen wirken können, für welche eine (oder auch mehrere) der reagierenden Molekülarten Absorptionsgebiete haben. Andererseits wirkt aber nicht jede und auch nicht alle absorbierte Strahlung auch chemisch, so daß wir zwischen „thermischer“ und „chemischer“ Absorption zu unterscheiden haben. Thermisch absorbiert nennen wir die Strahlung, welche in Wärme — also ungeordnete Energie — im absorbierenden Medium verwandelt worden ist. Noch ungeklärt ist die Frage, ob zur chemischen

Digitized by Google

Wirkung eine selektive Absorption erforderlich ist, oder ob auch eine kontinuierliche Absorption Reaktionen auslösen kann. Die chemische Absorption bezeichnen wir auch als „photochemische Beanspruchung" des Moleküls.

Photochemische Extinktion. Unklarheit herrscht über die Frage nach der Existenz der photochemischen Extinktion. Bunsen und Roscoe hatten gefunden, daß ein reagierendes Gemisch von Chlorknallgas ($Cl_2 + H_2$) anders absorbiert als reines Chlor allein. Die Absorption des reinen Chlors wäre also eine thermische, zu der bei Gelegenheit zur HCl-Bildung, also in Gegenwart von an sich nicht absorbierendem Wasserstoff, noch die chemische Absorption hinzukäme. Bei Nachprüfung dieser Versuche hat Weigert (34) ein negatives Ergebnis erhalten, jedoch muß die Entscheidung wohl späteren Versuchen überlassen bleiben *).

Photochemische Aktivierung. Gleich schwierig zu beantworten ist die Frage, ob die Lichtwirkung auf einzelne Moleküle diese direkt zu der Endverbindung führt, oder ob dieses Reaktionsprodukt auf dem Umweg über Zwischenprodukte erhalten wird. Chlor allein kann nach manchen Autoren zur HCl-Bildung durch Licht „aktiviert" werden: Das aktivierte Chlor entsteht aber nur bei Gegenwart von Wasserdampf; es begünstigt dann die Kondensation von übersättigtem Wasserdampf (Kondensationskerne). So kommt man zu der Auffassung von der Bildung von katalysatorisch wirkenden Cl-Kernen, die nicht nur bei der photochemischen Bildung von Chlorverbindungen, sondern auch bei anderen Reaktionen, die bei Gegenwart von Chlor und Licht verlaufen, ohne daß das Chlor in der chemischen Formulierung des Bildungsganges in Erscheinung tritt, wirken. Eine eingehende Untersuchung der Kondensationskerne stellte E. Radel an. Er fand, daß die Kerne lediglich durch das Licht in feuchtem Chlor gebildet werden und schnell wachsen, nach Abschaltung der Strahlung sich wieder zurückbilden und verschwinden. Der Vorgang ist beliebig oft reproduzierbar. Die Kerne sind an sich ungeladen. Da nach Thomson feuchtes Chlor bei Bestrahlung keine Ionisation zeigt, müssen diese Kerne wohl als metastabile, chemisch nicht faßbare Zwischenprodukte angesehen werden. Bekannt — aber ungeklärt — sind ältere Beobachtungen von Draper und Pringsheim, daß ein H_2- und Cl_2-Gemisch bei der Bestrahlung eine plötzliche Volumvermehrung erfährt, die bald wieder zurückgeht, und nach Pringsheim nicht durch Temperaturerhöhung infolge thermischer Absorption erklärt werden kann. Im Zusammenhang hiermit dürfte die „photochemische Induktion" stehen.

---

*) Über die theoretische Bedeutung dieser Frage s. S. 133.

Digitized by Google

Photochemische Induktion und Deduktion. Auf einen langsamen Reaktionsbeginn erfolgt ein Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit: Induktion. Diese beschleunigende Wirkung der „Vorbelichtung" verschwindet im Dunkeln langsam: die photochemische Deduktion. Ähnliche Erscheinungen sind ja auch bei dem photographischen Prozeß bekannt.

Lichtdissoziation und Ionisation. Die Annahme einer Dissoziation der Moleküle in Atome oder eine Ionisation der Atome durch das Licht ist nicht generell durchzuführen, da die Dissoziationsarbeit auch größer sein kann als die Arbeit, welche das absorbierte Licht leistet, und da eine Ionisation z. B. mit der Ozonisierung oder Chlorknallgasreaktion nicht verbunden ist, wie Lenard bzw. Le Blanc und Volmer überzeugend dargetan haben. Hierauf kommen wir weiter unten noch zurück.

Photochemische Ausbeute. Unabhängig von diesen noch offenen, aber theoretisch in mehrfacher Beziehung äußerst wichtigen Fragen ist die Definition der „photochemischen Ausbeute", welche nach praktischen Gesichtspunkten zur Charakterisierung der Reaktion aus Anfangs- und Endprodukten gewählt ist. Den Bruchteil der thermisch + chemisch absorbierten Strahlung, welche in chemische Energie verwandelt wird, nennen wir „photochemische Ausbeute". Sie ergibt sich zu $s = \frac{\beta}{\alpha + \beta}$, wenn α den thermischen, β den chemischen Absorptionskoeffizienten bezeichnet.

Die Strahlung J erleidet auf der Strecke dx beim Durchgang durch das Reaktionsgemisch durch die gegebenen Ausgangsprodukte einen Verlust

$$dJ = -J(\alpha + \beta)\,dx.$$

Hiervon wird in chemische Energie

$$dC = J\beta\,dx$$

und in thermische Energie

$$dW = J\alpha\,dx$$

umgesetzt. Von der gesamten absorbierten Strahlung

$$A = J_0\{1 - e^{-(\alpha+\beta)x}\}$$

wird in chemische Energie umgesetzt

$$C = J_0\{1 - e^{-(\alpha+\beta)x}\}\,\frac{\beta}{\alpha+\beta}.$$

Die photochemische Ausbeute ist also gemäß Definition

$$s = \frac{C}{A} = \frac{\beta}{\alpha+\beta}$$

unabhängig von der Intensität und der Schichtdicke.

Ob der chemische Absorptionskoeffizient einer Reaktionskomponente von der Anwesenheit des anderen abhängt, oder ob ihre Größe durch die Reaktion geändert wird, ist die schon oben als ungeklärt bezeichnete Frage nach der „photochemischen Extinktion".

Digitized by Google

2. Die photochemischen Quantengesetze.

Einsteins Gesetze (6, 7, 8). Die Einsteinsche Theorie des lichtelektrischen Effekts, daß zur Auslösung eines Elektrons ein Quant des auffallenden Lichtes absorbiert werden muß, führt zu einer entsprechenden Auffassung des photochemischen Vorganges, eine Theorie, die um so mehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt, je mehr wir die chemischen Erscheinungen auf elektrische Kräfte, die chemischen Valenzen auf die Kräftewirkung von Atomelektronen zurückführen können. Der Einsteinsche Ansatz gab auch die physikalische Deutung des Wittwerschen Äquivalenzgesetzes. Nach Einstein absorbiert jedes Molekül ein Quantum $h\nu$, also wird die Zahl der photochemisch beanspruchten Moleküle aus der Anzahl der absorbierten Strahlungsquanten berechenbar. Wird die Strahlungsenergie E der Wellenlänge λ (Frequenz ν) absorbiert, also n Quanten entsprechend $E = nh\nu$, so ist n die Anzahl der „photochemisch beanspruchten" Molekeln. Wenn also eine Molekel überhaupt an der Absorption teilnimmt, so absorbiert sie auch ein volles Quantum (A), und wenn sie absorbiert hat, so beteiligt sie sich auch an der chemischen Reaktion (B). Dies ist das photochemische Grundgesetz (A) und das photochemische Äquivalenzgesetz (B) von Einstein.

Wir berechnen die Anzahl μ von Molen, welche zur Absorption einer monochromatischen Strahlung $E = 1$ g-cal erforderlich sind, wenn diese die Frequenz ν hat:

Das Grundgesetz gibt für die Anzahl der absorbierenden Moleküle $n = \frac{E}{h\nu}$. Ist A die Avagadrosche Zahl, so ist die Anzahl der die Energie 1 absorbierenden Mole $\mu = \frac{n}{\mathfrak{A}} = \frac{1}{\mathfrak{A} \cdot h\nu}$. Aus der Planckschen Strahlungstheorie folgt

$$h\nu = {}^1/_2 m v^2 \cdot {}^2/_3 \frac{c_2}{\lambda T}.$$

Hierin bedeutet ${}^1/_2 m v^2$ die mittlere kinetische Energie einer einatomigen Gasmolekel, welche bei der absoluten Temperatur T ist

$${}^1/_2 m v^2 = \frac{3}{2} \frac{RT}{\mathfrak{A}}$$

und c_2 die Exponentialkonstante des Strahlungsgesetzes, also

$$\mathfrak{A} h\nu = \frac{R \cdot c_2}{\lambda} \text{ erg}$$

und ($1 \text{ erg} = 0{,}239 \times 10^{-7}$ g-cal)

$$\mu = \frac{1}{1{,}987} \cdot \frac{\lambda}{c_2}.$$

Die Anzahl der absorbierenden Moleküle ist $n = \mu \mathfrak{A}$.

Digitized by Google

Die spezifische photochemische Ausbeute berechnet sich nach Einstein: Die absorbierte Strahlung E enthält n Quanten

$$n = \frac{EJ}{h\nu}$$

(J = mechanisches Wärmeäquivalent). Wird durch ein Quantum die photochemische Umsetzung von μ Molekülen bewirkt, so bewirkt die Strahlung E die Umsetzung von m Molen

$$m = \frac{EJ\mu}{\mathfrak{A} \cdot h\nu}.$$

Wir setzen

$$\mathfrak{A} = \frac{R}{k}; \qquad \frac{k}{h} = \frac{v}{c_2}; \qquad \nu = \frac{v}{\lambda},$$

also

$$\mathfrak{A} = \frac{Rc_2}{h\nu \cdot \lambda},$$

also

$$m = \frac{EJ\mu\lambda}{Rc_2}.$$

Die photochemische Ausbeute ergibt sich als Quotient der geleisteten Arbeit und der hierzu verbrauchten Strahlung. Erstere folgt aus der Wärmetönung des chemischen Prozesses. Ist die Wärmetönung bei der Bildung eines Mols Q g-cal, so folgt für m Mole für die spezifische photochemische Ausbeute

$$s = \frac{mQ}{E} = \mu \frac{Q\lambda}{1{,}987 \cdot c_2}.$$

Die Bedeutung der Wellenlänge. Die Einsteinschen Gesetze verlangen also die Proportionalität der Anzahl der beanspruchten Mole und der spezifischen photochemischen Wirkung mit der Wellenlänge des wirksamen Lichtes, wenn auf gleiche absorbierte Strahlung bezogen wird. Die photochemische Wirkung ist also unabhängig von der Intensität und proportional der Menge des wirkenden Lichtes. Es ist dies die gleiche Folgerung, wie sie aus dem gleichen Gesetz für den lichtelektrischen Elementareffekt gezogen wurde. Die Energie E enthält eben um so mehr Quanten $h\nu$, je kleiner ν, also je größer die erregende Wellenlänge λ ist. Während aber der Austritt der durch Licht losgelösten Elektronen mannigfachen Schwierigkeiten ausgesetzt ist, so daß die Nichtgültigkeit der genannten Folgerung beim Photoeffekt durch sie erklärt sein kann, so ist bei photochemischen Reaktionen in Gasen eher Gültigkeit dieser Forderung zu erwarten, da die Reaktion dadurch zustande kommt, daß die durch Licht erregten Moleküle einer Art infolge der Wärmebewegung mit Molekülen der zweiten Art zusammenstoßen.

Zusammenhang mit der Dissoziationsarbeit. Das Gesetz ermöglicht in manchen Fällen — nur solche sind, solange seine Prüfung für uns im Vordergrunde steht, hervorzuheben — rechnend anzugeben, ob eine gewisse Frequenz eine Photolyse hervorbringen kann oder nicht. Offenbar kann

Digitized by Google

das nach der quantentheoretischen Ableitung von s nur dann der Fall sein, wenn die Dissoziationsenergie gleich oder kleiner ist als das Energiequantum $h\nu$ der zur Photolyse verwendeten Strahlung. Drücken wir beide Größen in Wärmemaß aus, die Dissoziationswärme Q berechnet pro Mol in Kilogrammkalorien, so muß nach Einsteins Gleichung Voraussetzung sein

$$Q \leqq \mathfrak{A} . h\nu,$$

wo $\mathfrak{A}$ die Loschmidtsche Zahl ist.

Fig. 41.

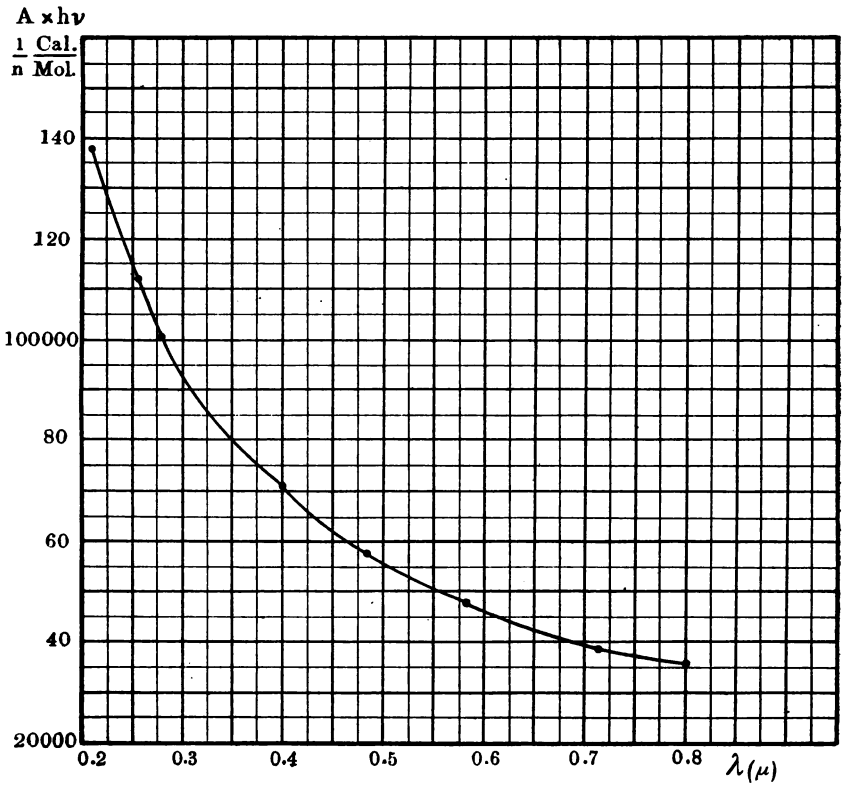


Fig. 41 enthält die zusammengehörigen Werte von λ und $\mathfrak{A} h\nu$ zur schnellen Orientierung. Die folgende Tabelle gibt einen solchen Vergleich für einige der bekannten einfachen Photolysen, deren thermische Daten bekannt sind. Zur Berechnung von $\mathfrak{A} . h\nu$ ist die Frequenz der

Digitized by Google

längsten Wellenlänge genommen, bei welcher Warburg noch eine Photolyse erhalten hat.

Chemische Reaktion	Q kg-cal	$\mathfrak{A} . h\nu$ kg-cal
$HBr = H + Br$*) . .	89,5	112,3
$HJ = H + J$	64,6	100,0
$Br_2 = Br + Br$ . . .	46,0	59,4

Es sei hier schon vorläufig betont, daß sich auch photochemische Elementarreaktionen finden, welche in Widerspruch zu dieser bei Annahme der photochemischen Dissoziationstheorie selbstverständlichen Forderung stehen, so z. B. schon die bekannte Bildung von Chlorknallgas aus H_2 und Cl_2, denn die Dissoziationswärme von $Cl_2 = Cl + Cl$ ist etwa 100 kg-cal, die Reaktion geht aber schon unter dem Einfluß von violetter Strahlung vor sich, deren $\mathfrak{A} . h\nu$ sich zu etwa 70 kg-cal berechnet. Wir werden später sehen, ob wir hier einen erklärbaren anderen primären Reaktionsverlauf anzunehmen haben, oder ob sich eine neue Deutung geben läßt, welche auch die mit der Hypothese der Molekulardissoziation durch das Licht vereinbaren photochemischen Reaktionen umfaßt.

Charakteristische Größen. Zur Charakterisierung der photochemischen Prozesse hat Warburg einige typische Größen definiert. Wir nannten die pro 1 absorbierte Grammkalorie Strahlung eintretende chemische Wirkung, ausgedrückt in Mol z. B. des Zersetzungsproduktes bei einer Photolyse, die spezifische photochemische Wirkung φ. Da, wie bemerkt, die primären Reaktionsprodukte im allgemeinen nicht zur Beobachtung und Messung gelangen können, so charakterisiert φ lediglich das experimentelle Ergebnis, die Menge des Endproduktes, das auf Grund des primären photochemischen Vorganges und einer oder mehrerer sekundären chemischen Reaktionen sich gebildet hat. Der Fortschritt, der in dieser Definition der spezifischen photochemischen Wirkung liegt, und der den Warburgschen Messungen ihre besondere Bedeutung verleiht, ist der Bezug der gemessenen chemischen Größen auf absolut gemessene Werte der absorbierten, also verbrauchten Strahlungsenergie. Es sei hier auf die Analogie zum Faradayschen Grundgesetz der Elektrolyse hingewiesen. Wie das photochemische Grundgesetz die Anzahl der absorbierenden Moleküle aus der absorbierten Strahlungs-

*) Hier sind nur die primären Spaltungsprodukte gegeben, während die zur Messung gelangenden Endprodukte z. B. H_2 und Br_2 sind. Bei der Bildung von H_2 aus $H + H$ wird Energie frei (etwa 80 kg-cal pro Mol).

Digitized by Google

menge gleich der Zahl der absorbierten Strahlungsquanten gibt, so bestimmt ersteres die Anzahl der abgeschiedenen Ionen aus der durch den Elektrolyten geschickten Elektrizitätsmenge gleich der Zahl der neutralisierten elektrischen Elementarquanten. Und entsprechend der Valenzladung der Elektrolyse, der zur Abscheidung eines Grammions (Ionenmenge in Grammen ausgedrückt) erforderlichen Elektrizitätsmenge definieren wir als Valenzstrahlung der Photochemie die zur photochemischen Beanspruchung eines Grammoleküls erforderliche Strahlungsenergie.

Nach dem Einsteinschen Grundgesetz ist die Anzahl der primär beanspruchten Moleküle — wie oben ausgeführt — berechenbar. Beträgt die absorbierte Strahlung 1 g-cal, so soll die Anzahl dieser das indizierte photochemische Äquivalent heißen. Wir hatten diese Größe oben berechnet zu $n = \frac{1}{1{,}987} \cdot \frac{\lambda}{c_2}$. Da aber auf den primären, im engeren Sinne photochemischen Prozeß im allgemeinen noch weitere chemische Vorgänge folgen, so sei mit effektivem photochemischem Äquivalent die Anzahl von Molen bezeichnet, welche bei Absorption einer Grammkalorie nach Ablauf aller — der primären und sekundären — Vorgänge, chemisch verwandelt worden sind, d. h. die auf die zersetzte Menge eines Photolyten bezogene spezifische photochemische Wirkung φ. Aus n und φ ergibt sich das Güteverhältnis $\gamma = \frac{\varphi}{n}$.

Der Wert des Güteverhältnisses nach dem Äquivalenzgesetz. Über das Güteverhältnis macht der zweite Teil des Einsteinschen Gesetzes eine Aussage, welche als photochemisches Äquivalenzgesetz bezeichnet wurde. Während das Grundgesetz die Zahl der absorbierenden Moleküle gab, verlangt das Äquivalenzgesetz, daß jedes absorbierende Molekül auch chemisch in Reaktion tritt, und zwar unmittelbar mit der Energieaufnahme, d. h. daß es zur Zersetzung eines Grammäquivalents durch einen photochemischen Vorgang nur der Absorption der Strahlungsenergie $\mathfrak{A} . h\nu$ bedarf.

Das Güteverhältnis soll nach Einstein also $= 1$ sein, wenn nur primäre Reaktionen stattfinden. Folgen z. B. auf den primären Spaltungsvorgang einer Photolyse noch andere sekundäre Reaktionen der primären Spaltungsprodukte, so wird $\gamma > 1$, aber es wird bei Kenntnis der sekundären Reaktionen wieder berechenbar und so durch Vergleich mit dem experimentell ermittelten Ergebnis ebenfalls eine Prüfung der Theorie ermöglichen.

Temperatur und Druckunabhängigkeit. Die Strahlungswirkung ist von gänzlich anderer Art wie z. B. die Beschleunigung oder die Leitung einer Reaktion in einem gewissen Sinne durch Temperaturerhöhung. Nach

Digitized by Google

der Quantenvorstellung würde der Zufuhr eines Quantums $h\nu$ eine „innermolekulare“ Temperatur entsprechen, welche sich aus $h\nu = \alpha T$ ergibt, also z. B. für die Wellenlänge λ 0,2 μ eine Temperatur von rund 47 000°! Es ist beim Vergleich dieser Zahlen leicht zu verstehen, daß eine primäre photochemische Reaktion von der Reaktionstemperatur unabhängig sein muß! Auch der Druck ist nach dem Einsteinschen Gesetz auf den primären photochemischen Vorgang ohne Einfluß.

Konzentration der Wirkung auf wenige Moleküle. Der Vergleich der Temperaturen, welche thermisch erreichbar sind und welche „molekular“ durch Strahlungsabsorption erzeugt werden, zeigt, daß letztere von ganz anderer Größenordnung sind. Hieraus erklärt sich der große Einfluß des Lichtes auf chemische Reaktionen, denn die absorbierte Strahlungsenergie verteilt sich nicht auf die Gesamtheit aller vorhandenen Moleküle, sondern eben nur auf so viel, als Quanten $h\nu$ in der Strahlung vorhanden sind. Das Charakteristische der photochemischen Reaktion ist das Einsteinsche Gesetz, daß die Zahl der beanspruchten, reaktionsfähig gemachten Moleküle gleich der Anzahl der absorbierten Quanten ist. So kann auch eine schwache Strahlung große Wirkungen hervorbringen, wenn ihre Schwingungszahl die erforderliche Größe hat.
Als erster hat J. Stark (19, 20) schon 1908 solche Überlegungen angestellt. Die Absorption und Emission soll durch das $h\nu$-Gesetz geregelt sein und, da die „Schwingungszentren der Bandenspektra“ die „abtrennbaren chemischen Valenzelektronen“ sein sollen, auch der photochemische Elementarvorgang. Der primäre photochemische Vorgang muß eine monomolekulare Reaktion sein, weil die Absorption der Strahlung von dem einzelnen Elektron erfolgt. Der Vorgang muß unabhängig von der Temperatur sein und die umgewandelte Stoffmenge proportional der Lichtmenge. Wir sehen hierin einen fast bis zu Einsteins Formulierung führenden Gedankengang, welcher auch den aus dem Bohrschen Modell und der Spektraltheorie geforderten Zusammenhang zwischen optischem Verhalten und photochemischer „Valenzbetätigung“ schon enthält.

3. Prüfung der Einsteinschen Quantengesetze.

Quantitative Prüfungen der photochemischen Quantengesetze sind nur von E. Warburg ausgeführt worden (24 bis 32, kurze Zusammenfassung 33).

Wahl der Prüfungsbedingungen. Von den zahlreichen und sehr verschiedenartigen photochemischen Reaktionen eignen sich zur quantitativen Prüfung in erster Linie nur photolytische Prozesse. Denn bei ihnen wird

Digitized by Google

nur eine Molekülgattung an der Absorption der Strahlung beteiligt sein. Verwandte Reaktionen sind die photochemische Polymerisation des Sauerstoffs zu Ozon und die photochemische Desozonisierung wegen der Gleichartigkeit der beteiligten Moleküle und. vielleicht auch die Polymerisation von Anthracen zu Dianthracen. Dagegen bieten die photochemischen Umwandlungen isomerer Körper ineinander schon deshalb Schwierigkeiten, weil der chemische Vorgang, die Bildung des isomeren Produktes, sekundär als Umlagerung der primär gespaltenen Teile des Ausgangsproduktes vor sich geht.

Primäre und sekundäre Reaktionen. Weiter können wir allgemein sagen, daß der primäre photochemische Vorgang ein unter Aufnahme von Energie erfolgender Vorgang ist, indem ja zu seiner Auslösung Strahlungsenergie absorbiert wird. Jedoch wird der primäre chemische Effekt sich niemals isolieren lassen. Beobachtet werden können immer nur die Endprodukte, d. h. das Ergebnis der auf die primäre Lichtreaktion folgenden sekundären Dunkelreaktionen. Man sieht, daß hierdurch eine quantitative Prüfung des Einsteinschen Grundgesetzes außerordentlich erschwert ist, da dies natürlich ausschließlich die primäre Lichtreaktion beherrschen kann. Daher ist bei der Auswahl der Reaktionen darauf Rücksicht zu nehmen, daß die voraussichtlich zu erwartenden sekundären Reaktionen einfach und bekannt sind. Ein besonderer Kunstgriff besteht nach Nernst (13, 14) und Pusch (17) darin, daß man der Reaktionssubstanz für die zu erwartende primäre Spaltkomponente einen „Akzeptor" beimischt.

Zur Prüfung der Proportionalität der umgesetzten Menge mit der Wellenlänge, die eine wichtige Folgerung des Einsteinschen Gesetzes darstellt, ist es erforderlich, solche Substanzen auszuwählen, deren Absorption sich auf einen möglichst großen Wellenbereich erstreckt. Experimentell müssen diese Wellenlängen sich mit hinreichender Intensität darstellen lassen, sie dürfen also vor allem auch nicht durch das die Untersuchungszelle abschließende Fenster zu stark absorbiert werden.

Experimentelles. Die experimentelle Untersuchung verlangt die Herstellung sehr intensiver ultravioletter monochromatischer Strahlung, ihre absolute Messung in Grammkalorien, die Zeitdauer der Einwirkung, die Bestimmung der Absorption in der reagierenden Substanz und die chemische Bestimmung der umgesetzten Substanzmenge bzw. des gebildeten Reaktionsproduktes. Es ist darauf zu achten, daß die gebildete Substanz nicht durch eigene Absorption der wirkenden Strahlung die Absorptionsmessung fälscht. Deshalb ist das Reaktionsprodukt der weiteren Bestrahlung zu entziehen, also aus der Zersetzungszelle zu entfernen.

Digitized by Google

Intensive ultraviolette Strahlung erreicht Warburg (24) durch kondensierte Funkenentladungen zwischen Zink und Magnesiumelektroden. Die Funken werden mit einem Resonanzinduktor erzeugt, dessen sekundärer Wickelung eine Kapazität parallel geschaltet ist. Der Induktor wird mit 50 periodischem Wechselstrom betrieben. Die Leistung dieser Anordnung ist bei 20000 Volt und 100 Funken pro Sekunde 560 Watt. Die Funkenstrahlung wird in einem lichtstarken Quarzspektrographen spektral zerlegt, das Spektrum auf einem Fluoreszenzschirm aufgefangen. Dieser Schirm wird so gestellt, daß eine in ihm befindliche Öffnung die Strahlung, deren Wirksamkeit untersucht werden soll, durchläßt, so daß sie in die hinter der Öffnung angeordnete Zersetzungszelle eintreten kann. Als wirksame Wellenlängen wurden benutzt:

Elektrode	$\lambda(\mu)$	Relative Intensität	Schwerpunkt der Gruppe
Zn	0,203	225	0,207
	0,206	280	
	0,209	160	
	0,210	220	
	0,214	60	
Zn	0,241—0,261	nicht gemessen; überwiegend λ 0,250; λ 0,256	0,253
Mg	0,280	950	$0,282_4$
	0,285	153	
	0,293	189	

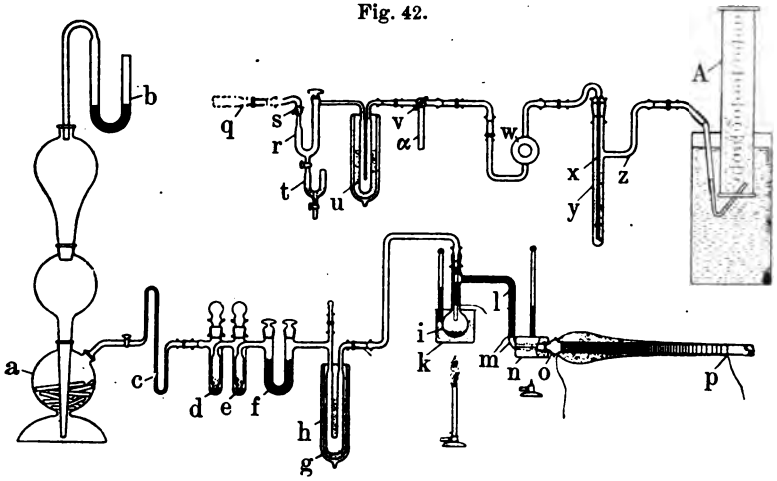
Die Intensitätsbestimmungen sind thermoelektrischen Messungen von Pflüger entnommen.

Zur absoluten Messung der Strahlungsintensität der auf konstanter Länge gehaltenen Funken (d. h. Messung der Energie in Grammkalorien) wurde die Strahlung mit einem Flächenbolometer gemessen, das durch Vergleichsmessung der Gesamtstrahlung einer Hefnerlampe nach den Angaben von Gerlach in absolutem Maße geeicht war: Strahlung in 1 m Abstand $2{,}26 \cdot 10^{-5}$ g-cal $cm^{-2} sec^{-1}$.

Photolyse von Jodwasserstoff. Als Beispiel einer photochemischen Messung wählen wir die Photolyse von Jodwasserstoff nach Warburg (30), welche sich zur Prüfung der Theorie am besten eignet, weil die Reaktion in einem besonders großen Wellenbereich möglich ist, also die $\lambda =$ Abhängigkeit am klarsten zutage treten wird, und weil der Verlauf der sekundären Reaktionen sich hier klarer übersehen läßt als bei anderen Prozessen. Wir fügen hier auch eine Zeichnung der Versuchsanordnung als typisches Beispiel dieser sehr diffizilen Untersuchungen bei, welche die Herstellung des Jodwasserstoffs, die Photolyse des strömenden HJ-Gases (gemischt mit Wasserstoff) und das Auffangen des Reaktionsproduktes darstellt

Digitized by Google

Fig. 42.



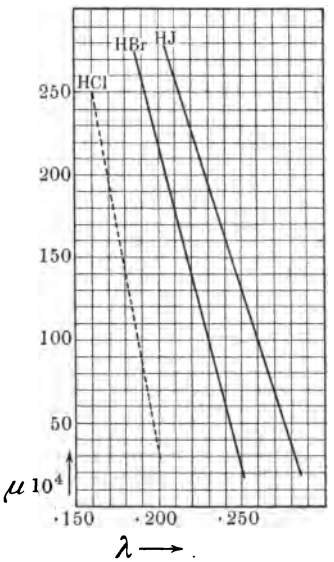
a Kippscher Apparat zur Wasserstofferzeugung unter 50 cm Wasserdruck. *b* Alkalivorlage zur Zurückhaltung von Säuredämpfen aus der Luft. *c* Glasfeder. *d* Natronlauge. *e* Kaliumpermanganat. *f* Natronkalk. (*d* — *f* zur Reinigung des Wasserstoffs.) *g* Kühler auf — 75° C (Zurückhaltung von Wasser). *i* Kolben mit Jod zur Jodverdampfung. *k* Heizbares Glycerinbad. *l* Elektrisch geheiztes Rohr. *m* Wärmeisolierung (zur Vermeidung der Joddampfkondensation). *n* Ofen auf 160°. *o, p, q* Schwer schmelzbares Glasrohr. *r* U-Rohr. *s, t* Platinasbest, elektrisch geheizt, bei O 600° C zur HJ-Bildung. *t* Abschließbare Vorlage mit Natronlauge. *u* Kühler auf — 50 bis — 70° zur Kondensation des nicht zu HJ reduzierten Jods. *v* Dreiwegehahn. *w* Bestrahlungszelle aus Quarzglas. *x, y* Vorlage zur Absorption des photolytisch freigemachten Jods. *A* Auffangezylinder. *a* Führt zum Wasserstoffbehälter zur Austreibung der in *w* — *z* nach beendigtem Versuch zurückbleibenden Mengen des Reaktionsgemisches.

Ermittelung der spezifischen Ausbeute. Der durch Kontaktwirkung am Platinasbest von 600° C aus Wasserstoff und Jod gebildete Jodwasserstoff wird in der Quarzzelle *W* der Strahlung ausgesetzt, hinter der das Bolometer angeordnet ist. Während der ganzen Belichtungszeit wird die durch die Zelle gehende Strahlung gemessen und vor und nach der Photolyse die bei reiner Wasserstoffüllung hindurchgehende Strahlung. Hieraus errechnet sich der bei der Photolyse absorbierte Bruchteil der gesamten auffallenden Strahlung. In der Vorlage *xy* befindet sich die Absorptionsflüssigkeit, deren Jodgehalt nach Schluß der Messung nach Ansäuern mit $^{n}/_{100}$-Natriumthiosulfatlösung titriert wird. Zu berücksichtigen ist vor allem folgender Umstand: Wenn in der Zersetzungszelle der Partialdruck des durch Licht frei gemachten Jods den Sättigungsdruck des Joddampfes bei der Versuchstemperatur überschreitet, so scheidet sich in ihr festes Jod ab, welches also der Messung in der Vorlage entgeht. Man wählt deshalb den Jodwasserstoffpartialdruck in dem aus JH und H_2 bestehenden Gasgemisch, welches die Zersetzungszelle durchströmt, nicht zu hoch. Die Absorption von Jodwasserstoff

Digitized by Google

(zum Vergleich auch von Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff) als Funktion der Wellenlänge ergibt sich aus nebenstehender Figur, in welcher die Abszisse die Wellenlänge, die Ordinate $\mu\ 10^4$ darstellen. μ ist berechnet aus $\mu = \frac{a}{p}$. Hierin ist a der Absorptionskoeffizient in $J = J_0 e^{-ad}$ und p der Partialdruck des absorbierenden Jodwasserstoffs, also gibt die Größe μ ein Maß für die molekulare Absorptionsfähigkeit.

Fig. 43.



Beträgt die pro Sekunde absorbierte Strahlungsenergie in Grammkalorien E, v die bei der Jodtitration verbrauchte Menge $^n/_{100}$-Natriumthiosulfat in Kubikzentimetern und die Zersetzungszeit t Min., so ist die spezifische photochemische Wirkung

$$\varphi = \frac{v \times 10^{-5}}{E \times t}.$$

Es entspricht nämlich ein Mol Natriumthiosulfat (d. h. 1 Liter normale Natriumthiosulfatlösung) einem Mol Jod, also 1 ccm $^n/_{100}$-Lösung 10^{-5} Mol Jod.

Die gemessene spezifische photochemische Wirkung ist in der Tabelle in der Abhängigkeit von der Wellenlänge λ unter „Beobachtet $\varphi \times 10^5$“ angegeben:

λ	0,207	0,253	0,282
Beobachtet $\varphi \times 10^5$	1,44	1,85	2,09
Berechnet $\varphi \times 10^5$	0,73	0,89	1,01

Die Prüfung des Gesetzes, d. h. der Vergleich des gefundenen φ-Wertes mit dem nach Einstein aus $\frac{1}{1{,}987} \cdot \frac{\lambda}{c_2}$ berechneten ist erst möglich, wenn die möglichen sekundären Reaktionen auf wahrscheinlich anzunehmende und quantitativ in Rechnung zu stellende zurückgeführt sind. Daß solche in der Tat überhaupt nach der primären Photoreaktion verlaufen müssen, folgt ja daraus, daß der photolytische Prozeß doch wahrscheinlich $JH = J + H$ liefert, während nicht die Atome, sondern die Moleküle J_2 und H_2 zur Beobachtung kommen. Die Einsteinsche Formel liefert die in obenstehender Tabelle mitgegebenen Werte „Ber.

Digitized by Google

$\varphi \times 10^{5}$", welche fast genau halb so groß sind als die aus dem Experiment bestimmten. Es muß also festgestellt werden, ob die angenommene primäre photochemische Spaltung von einem Molekül Jodwasserstoff durch sekundäre Reaktionen ohne Verbrauch von Strahlungsenergie zur chemischen Spaltung eines zweiten JH-Moleküls führen kann, dessen freies J mit ersterem das Molekül J_2 bildet.

Die Bedingung, daß das Lichtquantum größer ist als die zur Spaltung des Moleküls erforderliche Energie, ist gegeben, da letztere, in Grammkalorien ausgedrückt, rund 60 000 beträgt, während $\mathfrak{N} . h\nu$, ebenfalls in Grammkalorien, für die längste zur photolytischen Spaltung benutzte Wellenlänge etwa 100 000 cal ist.

Thermochemische Daten. Schreiben wir die chemische Gleichung $JH = \frac{1}{2}(J_2 + H_2)$ thermochemisch, so ist

$$q_{JH} = \frac{1}{2}(q_{J_2} + q_{H_2}) + \frac{1}{2} Q_{2JH},$$

wo q die Wärmetönung für konstanten Druck, gasförmigen Aggregatzustand und Mol bedeutet. Es ist Q_{2JH} die Wärmetönung bei der Bildung von 2 JH aus J_2 und H_2 gleich rund 2800, q_{J_2} 36000 und q_{H_2} 80000,

$$\text{also } q_{JH} = 59\,400,$$

während, wie gesagt, $\mathfrak{N} h\nu$ ($\lambda = 0{,}282$) 100 000 ist.

Die Gesamtheit der möglichen sekundären Reaktionen, welche auf die angenommene primäre Spaltung

$$JH = J + H$$

zur Erlangung der Endprodukte J_2 und H_2 folgen können, ist:

$$H + H = H_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(a)}$$
$$J + J = J_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(b)}$$
$$H + JH = H_2 + J \quad \ldots\ldots\ldots \text{(c)}$$
$$J + JH = J_2 + H \quad \ldots\ldots\ldots \text{(d)}$$

Die Möglichkeit der Reaktionen (a) und (b) verlangt, daß für jedes gebildete Mol J_2 bzw. H_2 2 Mol JH primär gespalten wären. Das Einsteinsche Gesetz würde also dann nicht gelten. Dagegen kann man erkennen, ob eine der Möglichkeiten (c) und (d) sich als wahrscheinlich erweisen wird. Der Nernstsche Wärmesatz läßt nämlich berechnen, daß die Reaktion (c) eintritt, (d) dagegen nicht. Deshalb folgt nach dieser Auffassung auf die primäre JH-Spaltung die sekundäre Spaltung eines zweiten Moleküls JH.

Bestätigung des Aquivalenzgesetzes. So sehen wir, daß das Einsteinsche Gesetz die Photolyse des Jodwasserstoffs quantitativ wiedergibt. Sowohl die Zunahme der spezifischen photochemischen Wirkung φ mit der Wellenlänge als auch der absolute Wert von φ entspricht dem Gesetz. Das Güteverhältnis ergibt sich auch theoretisch zu

$$\gamma = \frac{\varphi}{n} = 2.$$

Digitized by Google

Photolyse von Bromwasserstoff. Dasselbe Ergebnis erhielt Warburg für die photolytische Spaltung des Bromwasserstoffs. Auch hier ergab sich der experimentell bestimmte φ-Wert zu $2n$:

λ	φ beob.	$2n$ ber.	Differenz
0,207	1,53 Proz.	1,47 Proz.	4,0 Proz.
0,253	1,79 „	1,78 „	0,6 „

Auf die primäre photolytische Reaktion

$$HBr = H + Br$$

folgen sekundär:

$$H + BrH = Br + H_2$$
$$Br + Br = Br_2,$$

während die Reaktion

$$Br + HBr \rightleftharpoons H + Br_2$$

nach Nernsts Gesetz nicht eintritt.

Photolyse von Brom. Die photolytische Spaltung des Brommoleküls untersuchte (nach einer Methode von Nernst) L. Pusch (17). Die Wärmetönung beträgt nur 46 000 cal; gemessen wird mit durch Filter isolierter Strahlung mit dem Schwerpunkt 476 $\mu\mu$. Es wurde gefunden, daß gewisse Substanzen unter Belichtung ein Bromdampf-Wasserstoffgemisch entfärben: Benzin, Benzol, Hexahydrobenzol u. a. Letzteres wird als „Akzeptor" für die photolytisch gespaltenen Brommoleküle gewählt. Der Prozeß dürfte zu formulieren sein:

$$Br_2 + \text{Strahlung} = (Br_2)' = Br + Br$$
$$C_6H_{12} + Br + Br = C_6H_{11}Br + HBr.$$

Die entstandenen Produkte sind nicht analysiert worden. Die im Versuch gefundene umgesetzte Brommenge entspricht durchaus der nach Einsteins Gesetz berechneten: Pro 1 Quantum absorbierte Strahlungsenergie verschwindet ein Br_2-Molekül. Das Resultat wird von Nernst als Beweis dafür angesehen, daß der primäre photochemische Vorgang die Dissoziation des Brommoleküls ist.

Photosynthese von Chlorwasserstoff. Die photochemische Spaltung von Chlorwasserstoff ist nicht untersucht, nach Fig. 43 liegt ihr Absorptionsgebiet bei so kurzen Wellen, daß es Schwierigkeiten macht, hinreichend intensive Strahlung zu erhalten, da schon Quarz- und Luftabsorption störenden Einfluß zu gewinnen beginnen. Dagegen ist die Bildung von Chlorknallgas aus einem Gemisch von Cl_2 und H_2 bekannt. Diese Reaktion geht schon bei sichtbarem (violettem) Licht vor sich. Nach

Digitized by Google

Annahme von Nernst besteht der primäre photochemische Vorgang auch hier in der Dissoziationsreaktion $Cl_2 = Cl + Cl$.

Die Ausbeute an Chlorwasserstoff ist aber millionenmal größer, als dem Einsteinschen Gesetz entspricht. Hierfür gibt wieder die Anwendung des Nernstschen Wärmesatzes eine Erklärung. Die thermochemischen Daten der Reaktionskomponenten sind:

$$\begin{array}{lll} Cl + Cl = Cl_2 & + & 106 \text{ kg-cal} \\ H + H = H_2 & + & 80 \quad „ \\ H_2 + Cl_2 = 2\,HCl & + & 44 \quad „ \end{array}$$

also:

$$H + Cl = HCl + \frac{106 + 80 + 44}{2} = + 115 \text{ kg-cal}$$

$$Cl + H_2 = HCl + H + (115 - 100) = + 15 \quad „$$

$$H + Cl_2 = HCl + Cl + (115 - 106) = + 9 \quad „$$

Es zeigt sich, daß Cl-Atome mit Wasserstoffmolekülen Chlorwasserstoff und Wasserstoffatome, und diese wieder mit Chlormolekülen Chlorwasserstoff und Chloratome bilden. Die photochemische Spaltung eines Chlormoleküls in zwei Atome bringt also durch diese Kettenreaktion so lange HCl-Atome hervor, bis durch Zusammenstoß von $Cl + Cl$ oder $H + H$ die Kette einmal abreißt, zur weiteren HCl-Bildung also wieder ein neues Lichtquantum erforderlich ist.

Wie sich aus der Diskussion der BrH-Photolyse ergab, konnte da eine gleiche Kettenreaktion nicht angenommen werden: Die Reaktion $Br + H_2 = BrH + H$ ist nämlich im Gegensatz zur entsprechenden Cl-Reaktion nicht möglich; hierin sieht Nernst den Grund dafür, daß das Gemisch von H_2 und Br_2 im Licht nicht reagiert. Wird auch die Möglichkeit der photolytischen Spaltung von $Br_2 = Br + Br$ (q beträgt hierfür sogar nur 46 000 cal!) zugegeben, so ist doch die Weiterbildung zu BrH nicht möglich.

Photolyse von Chlor. Auch die Chlorphotolyse wurde in Nernsts Institut (15) nach gleicher Methode wie die Bromphotolyse untersucht; als Akzeptor wird eine Flüssigkeit gewählt, Trichlorbrommethan (CCl_3Br), welche, mit freien Cl-Atomen reagierend, sich in CCl_4 umsetzt unter Bromabspaltung. Auch hier ergab sich Übereinstimmung mit der aus Einsteins Gesetz berechneten Ausbeute, wenn man die Dissoziation des Cl_2 nach Absorption von $1\,h\nu$ als sekundäre Reaktion annimmt:

$$\underbrace{Cl_2 + h\nu}_{\text{Lichtreaktion}} = (Cl_2)' = \underbrace{Cl + Cl}_{\text{Dunkelreaktion.}}$$

Zwingende Gründe für Annahme der Dunkelreaktion bestehen aber nicht (10): wie wir später sehen werden, ist es vielleicht tunlich, überhaupt auf die Dissoziationstheorie zu verzichten und dafür eine erhöhte Reaktionsfähigkeit der energiereicheren Form $(Cl_2)'$ anzunehmen.

Digitized by Google

Schwierigkeiten der Dissoziationshypothese. So einleuchtend die Nernstsche Erklärung der Chlorwasserstoffbildung auch ist, so besteht doch eine Schwierigkeit: die bisher prinzipiell aufgestellte Forderung, daß für den primären photolytischen Prozeß

$$\mathfrak{A}\, h\nu > q,$$

d. h. das Lichtquantum größer als die Dissoziationsarbeit des Photolyten sein muß, scheint für die Chlorknallgasreaktion nicht gegeben, wenn man als primären Vorgang der Photolyse die Dissoziation in Atome annimmt. Während nämlich q etwa gleich 106 000 cal angenommen wird, geht die Bildung schon bei Wellenlängen vor sich, deren $\mathfrak{A}.h\nu$ nur etwa 70 000 cal ist.

Die Klärung dieses Widerspruchs gerade bei der HCl-Reaktion theoretisch zu versuchen, scheint so lange verfrüht, als noch nicht mit voller Sicherheit erwiesen ist, ob die Lichtreaktion $H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$ überhaupt ohne Spuren von H_2O-Dampf vor sich geht.

Nach einer Mitteilung von Trautz ist es auch möglich, daß die Dissoziationswärme des Chlors nur 60 000 bis 70 000 cal beträgt. Endgültige Messungen sind noch nicht veröffentlicht. Auch in diesem Fall bleiben schwerwiegende Bedenken gegen die reine Dissoziationshypothese bestehen (s. u.).

4. Ein Versuch zur Deutung der Photochemie auf Grund des Bohrschen Atommodells.

Neue Deutung der photolytischen Primärreaktion. Wohl aber ist die Frage erlaubt, ob überhaupt zu einer photochemischen Reaktion eine primäre Spaltung angenommen werden muß, also z. B. bei Chlorierungen als Primärvorgang $Cl_2 = Cl + Cl$, d. h. reine Dissoziation. Nachdem wir wissen, daß die Lichtemission elektrisch angeregter Atome auch ohne Ionisation erfolgen kann, nachdem wir ferner den Mechanismus dieser Elektronenvorgänge auf Grund des Bohrschen Atommodells kennen, erscheint es naheliegend, nach ähnlichen Gesichtspunkten die photochemischen Reaktionen zu diskutieren. Nach den bisherigen Erfahrungen über die Dissoziation und die Ionisation von Molekülen durch Elektronenstoß vermag ein stoßendes Elektron nicht ein Molekül primär zu dissoziieren, und das weitgehend analoge Verhalten von Elektronenstoßenergie und elektromagnetischer Energie bei der Anregung von Strahlung gibt die Berechtigung, auch der absorbierten Strahlung die Fähigkeit zur unmittelbaren Dissoziierung abzusprechen. Eingehend untersucht sind diese Verhältnisse allerdings nur für Wasserstoff durch Franck und Knipping. Wie an anderer Stelle (S. 22) ausführlich besprochen, wird ein Wasserstoffmolekül H_2 durch Elektronen mit der Geschwindigkeit von

Digitized by Google

$\sim$ 11 Volt zunächst einfach ionisiert zu H_2^+, während erst bei einer um 6 Volt größeren Geschwindigkeit Dissoziation in ein Atom H und ein Atomion H^+ eintritt. Für die reine Dissoziationsarbeit folgt, wie früher angegeben, der Wert 3,5 Volt, der auch mit dem aus der Wärmetönung berechneten ($H_2 = H + H - 84000$ g-cal) gut übereinstimmt. Es sollten also schon Elektronen von 3,5 Volt Geschwindigkeit zur Dissoziation eines Moleküls hinreichen. Und entsprechend sollte, entweder aus $h\nu = \varepsilon V$ ($V = 3{,}5$ Volt) oder $\mathfrak{A} h\nu = 80000$ bis 84000 g-cal berechnet, Strahlung der Wellenlänge 0,28 μ in Wasserstoff, eventuell unter „photolytischer" Spaltung des Moleküls absorbiert werden. Weder eine Verlustspannung von 3,5 Volt noch Absorption dieser ultravioletten Strahlung ist bisher beobachtet, so daß es nahe liegt, auch bei der photochemischen Chlorierung einen anderen Primärvorgang als den der Dissoziation des Moleküls in die Atome anzunehmen.

Lichtionisation des Chlors. Daß eine Ionisation etwa des Chlormoleküls durch photolytisch wirksame Wellen ebenfalls nicht erzielt wird, haben Le Blanc und Volmer (2) in überzeugender Weise nachgewiesen.

Die Anordnung war so, daß ein Strom von $1{,}1 \times 10^{-14}$ Amp. durch das bestrahlte H_2–Cl_2-Gemisch hätte nachgewiesen werden können. Gebildet wurden 0,56 ccm HCl in 50″. Wären sämtliche in Reaktion getretenen Cl_2-Moleküle ionisiert worden, so würde dies eine Elektrizitätsmenge von 2,23 Coul., also $\frac{2{,}23}{50} = 4{,}5 \times 10^{-2}$ Amp. entsprechen. Da aber weniger als $1{,}1 \times 10^{-14}$ Amp. gemessen wurde, so müßte auf ein ionisiertes Chlor, also pro Quantum absorbierte Energie, eine Reaktion von etwa 4×10^{12} Molekülen „katalytisch" folgen. Diese Ausbeute ist aber immer noch von der Größenordnung 10^5 mal größer als die gemessene. Könnte eine Ionisation etwa mit empfindlicheren Hilfsmitteln noch nachgewiesen werden, so scheint es hiernach doch unmöglich, daß sie bei der photochemischen HCl-Bildung eine maßgebliche Rolle spielt.

Da, wie schon erwähnt, die Feuchtigkeit bei der Chlorknallgasphotolyse eine Rolle spielen kann, so ist bemerkenswert, daß nach Versuchen von J. J. Thomson auch in feuchtem H_2–Cl_2-Gemisch bei eintretender Reaktion keine Ionisation nachweisbar ist.

Lichtdissoziation des Chlors. Gegen die Lichtdissoziation des Chlormoleküls sprechen auch Versuche von Volmer (23), welcher zeigte, daß die Bildung von Chlorwasserstoff nur vor sich geht, wenn die Mischung der beiden Gase bestrahlt wird, nicht aber, wenn nur das trockene Chlor bestrahlt wird, selbst dann, wenn zwischen Bestrahlung und Zutritt zum Wasserstoff nur 10^{-4} sec vergangen ist.

„Bohrsche Zustände". Das Wesen der Absorption besteht nach Bohr nun darin, daß durch elektromagnetische Energie genau wie durch Elektronenstoß (also Zuführung kinetischer Energie) ein Elektron auf eine Bahn gebracht wird, welche entfernter vom Atomkern liegt als die normale Bahn. Aber nur ganz gewisse Bahnen sind möglich, und das

Digitized by Google

Elektron wird auf eine weiter außen liegende, höher energetische Bahn nur dann übergehen, wenn es das der Energiedifferenz gegen den Normalzustand entsprechende Quantum aufgenommen hat. Im Falle der Absorption heißt das also, daß der Atom- oder Molekülzustand nur dann verändert wird, wenn ihm ein Quantum der Größe $h\nu$ zugeführt wird, d. h. wenn es die Frequenz ν absorbiert. Hierin haben wir zunächst nun das Einsteinsche photochemische Grundgesetz wieder, mit dem präzisierenden Zusatz, daß die photochemische Erregbarkeit frühestens bei der Wellenlänge einsetzt, deren Quantum $h\nu$ zur Überführung des Atoms in den nächst höherquantigen Zustand genügt. Wir wollen diese Zustände die „Bohrschen Zustände" von Molekülen oder Atomen nennen, gekennzeichnet durch den Index „b". Auch das Einsteinsche Äquivalenzgesetz bleibt nun bestehen, da wir als photochemische Beanspruchung und primären Reaktionsvorgang gerade eben diesen Übergang in den höherquantigen, energiereicheren Zustand annehmen, welcher eine dem nicht angeregten Molekül fehlende chemische Reaktionsfähigkeit hat. Die absorbierte Strahlungsenergie liefert also die zur Reaktion erforderliche Energie derart, daß sie das normale Atom oder Molekül in einen physikalisch und chemisch veränderten Zustand überführt. Es reagiert nicht unter Bestrahlung das ursprüngliche Molekül M, sondern die Bestrahlung formt aus dem nicht reagierenden M das reaktionsfähige Molekül M_b.

Durch optische Absorption „photochemisch beansprucht" und photochemisch reagierend gibt es keinen Zustand des Atoms, der energieärmer als der erste „Bohrsche Zustand" ist. Die energetische Forderung, daß ein Molekül photochemisch nur reagieren kann, wenn es absorbiert, erscheint so auch als selbstverständliche Forderung der Atomtheorie. Diese vorerst nur allgemein angebbare Bedingung für die Möglichkeit einer Photolyse enthält also auch die mit ihrer positiven Aussage und ihrem Zusammenhang mit der Thermochemie zwar bestechenden, aber wie gezeigt, zu Schwierigkeiten führende conditio sine qua non der Dissoziationsauffassung: daß das Quantum größer sein muß als die Dissoziationsarbeit oder die Wärmetönung der Reaktion.

Zur quantitativen Diskussion fehlt noch die Molekulartheorie der Halogene sowie die Kenntnis ihres elektrischen und optischen Verhaltens gegen Elektronenstöße. Auch muß immerhin noch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß durch Energieübertragung bei Zusammenstößen von erregten mit anderen erregten oder nicht erregten Molekülen über optisch nicht wahrnehmbare Quantenzustände schließlich eine thermische Dissoziation erfolgt: Wie die Ionisation die Stufe ist, auf der das neutrale Atom die größtmögliche Energie durch Elektronenstoß aufgenommen hat, nämlich die, welche es zertrümmert, so wäre die Dissoziation der Grenzzustand der thermischen Stabilität des Mole-

Digitized by Google

küls. Auch über diese Verhältnisse liegen experimentelle Erfahrungen noch nicht vor, wenn sich auch bei Franck u. a. schon Hinweise auf eine wechselseitige Energieübertragung von angeregten Molekülen finden.

Anwendungen dieser Hypothese. Wir fragen nun, ob die Einführung des „Bohrschen Zustandes" uns weitergehende Erklärungen der photochemischen Reaktionen gibt. Für die Chlorknallgasreaktion führt auch sie nicht weiter. Denn sie bringt ebenfalls keine Möglichkeit, die Entstehung der Cl-Atome zu deuten, auf der die so sehr plausible, allen Verhältnissen gerecht werdende Nernstsche Kettenreaktion beruht*). Die Deutung der HJ- und HBr-Photolyse nach der neuen Anschauung führt zum gleichen Ergebnis wie die alte, wenn wir formulieren:

$$\begin{aligned} HBr + h\nu &= (HBr)_b \\ (HBr)_b + HBr &= H_2 + Br_2 \end{aligned} \qquad \text{oder} \qquad \begin{aligned} HJ + h\nu &= (HJ)_b \\ (HJ)_b + HJ &= H_2 + J_2 \end{aligned}$$

Auch hier entsteht entsprechend dem experimentellen Befund pro 1 Quantum absorbierter Energie durch Reaktion von 2 HBr Molekülen ein Molekül Br_2, d. h. das Güteverhältnis ist 2. In ganz entsprechender Weise ist die Photolyse des Brommoleküls auszudrücken.

Prüfung an der Ozonisierung. Die photochemische Polymerisation des Sauerstoffs zu Ozon, welche Warburg gemäß

$$\begin{aligned} O_2 + h\nu &= O + O \\ 2\,O + 2\,O_2 &= 2\,O_3 \end{aligned}$$

formuliert, geht auch bei der Wellenlänge λ 0,253 noch vor sich, obgleich die Wärmetönung der Dissoziation q kleiner ist als das entsprechende $h\nu$. Für λ 0,207, wo q eben gleich $\mathfrak{A} \cdot h\nu$, ist noch angenäherte Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten φ-Werten vorhanden, dagegen nimmt beim Übergang zu λ 0.253 φ ab. Hierauf kommen wir später noch zurück. Nach unserer neuen Auffassung ist die Möglichkeit zur Ozonbildung durch 0,253 einfach dadurch gegeben, daß Sauerstoff diese Wellenlänge noch absorbiert, und aus der nachgewiesenen Ozonbildung schließen wir, daß dieses $h\nu$ das O_2-Molekül in das reaktionsfähige $(O_2)_b$ überführt. Die formulierte Reaktion

$$\begin{aligned} O_2 + h\nu &= (O_2)_b \\ (O_2)_b + O_2 &= O_3 + O \\ O + O_2 &= O_3 \end{aligned}$$

*) Es sei hier nochmals betont, daß die Photoreaktion $H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$ möglicherweise nur bei Gegenwart von Spuren H_2O-Dampf erfolgt, so daß diese spezielle Frage auch als experimentell ungeklärt bezeichnet werden muß. Die Reaktion $H_2 + (Cl_2)' = HCl + H + Cl$ ist unwahrscheinlich. Vielleicht spielt die Kernbildung im Licht eine besondere, noch ungeklärte Rolle. Man denke auch an die photochemische Desozonisierung durch Wellen, welche von Ozon nicht absorbiert werden, wenn Chlor in Spuren anwesend ist und absorbiert.

Digitized by Google

liefert also ebenfalls pro 1 Quantum absorbierter Energie 2 Moleküle Ozon; diese Ausbeute stimmt mit der für λ 0,207 gemessenen überein.

H_2O_2-Bildung. Ganz in Widerspruch zur Dissoziationsauffassung stehen auch Versuche von M. Wolf, welche Stern und Volmer (22) mitteilen, daß ein Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff (letzteres im Überschuß), mit ultraviolettem Licht bestrahlt, nach der Gleichung

$$(O_2)_b + H_2 = O_2H_2$$

reagiert, also Wasserstoffperoxyd gibt, während eine Spaltung des O_2-Moleküls durch das Licht zu $2H_2O$ führen müßte.

Entscheidung zwischen neuer und alter Auffassung. Eine endgültige Entscheidung zwischen der Nernst-Warburgschen Dissoziationsformulierung und der Auffassung auf Grund des Bohrschen Modells, wie sie hier zum Teil im Anschluß an Stern und Volmer vertreten wird, ist noch nicht zu treffen. Doch gibt es eine Reihe von Beobachtungen u. a. in Warburgs Arbeiten, welche mit letzterer Vorstellung besonders wohl vereinbar scheinen, während die erstere eine völlig ausreichende Erklärung nicht geben kann. Warburg selbst führt die neue Auffassung — ohne ihren prinzipiellen Charakter in den Vordergrund zu stellen — zur Erklärung solcher Vorgänge heran, in denen das absorbierte Quantum $h\nu$ zur primären Dissoziation nicht ausreicht.

„Lebensdauer" des Bohrschen Zustandes. Vor allem ist zu berücksichtigen, daß der „Bohrsche Zustand" nur eine sehr kurze Zeit erhalten bleiben kann, etwa 10^{-8} sec. Auf diese Zeitgröße ist aus Betrachtungen von Stern und Volmer über die Lebensdauer des fluoreszenzfähigen Zustandes geschlossen (21). Grundlegend für unser Problem ist die hiermit gegebene Erklärung, warum eine photochemische Reaktion nur bei gleichzeitiger Anwesenheit aller Reaktionskomponenten während der Bestrahlung vor sich geht. Bei der Dissoziationsannahme dagegen läßt sich die Unmöglichkeit der photochemischen Aktivierung des lichtabsorbierenden Reaktionsbestandteils nicht erklären, die oben, gestützt auf Versuche u. a. von Volmer, betont wurde.
Während dieser kurzen Lebenszeit des Bohrschen Zustandes finden aber schon zahlreiche, in ihrer Zahl vom Druck abhängige Zusammenstöße zwischen den photochemisch beanspruchten Molekülen und den anderen gleichartigen oder zugemischten (zur Reaktion gehörigen oder fremden Molekülen) statt. Mit zunehmender Verdünnung der reagierenden Gase muß die photochemische Ausbeute gegen die berechnete abnehmen, wenn die Wahrscheinlichkeit von Reaktionszusammenstößen bei der kurzen Lebensdauer des Bohrschen Zustandes abnimmt. Belege hierfür fehlen.

Zerstörung des Bohrschen Zustandes. Sind solche Zusammenstöße nun derart, daß entweder das ganze Quantum auf einmal (Reaktion) oder

Digitized by Google

keine Energie (reaktionsloser Zusammenstoß) abgegeben wird, oder werden auch Teilbeträge, die einer Zerstörung des Bohrschen Zustandes ohne nachweisbare chemische Reaktion gleichkommen, abgegeben? Wollen wir den Quantenstandpunkt bewahren, so dürfen wir das letztere nur dann zugeben, wenn das Molekül noch andere benachbarte Quantenzustände kleinerer Energie besitzt. Aufschluß hierüber im Sinne von Bohrs Theorie gibt das Spektrum, und dieses zeigt in den Banden der Halogenwasserstoffe (z. B. HBr, HJ) diese Möglichkeit. Gerade bei diesen photochemischen Reaktionen ist das Gesetz so streng erfüllt; Abweichungen könnten erst bei den Frequenzen erwartet werden, deren Quantum gerade eben noch zur Photolyse ausreicht.

Einfluß von Druck und Elektronenaffinität der Moleküle. Ferner wäre ein Einfluß der Elektronenaffinität der mit den energiebeladenen Molekülen zusammenstoßenden denkbar, analog dem Befund von Franck und Hertz über den Zusammenstoß von Elektronen mit Molekülen. Was hier für den elastischen bzw. unelastischen Stoß von Elektronen auf elektropositive bzw. elektronegative Moleküle gezeigt ist, kann auch für die Moleküle in Bohrschen Zuständen gelten. Hierin findet vielleicht die alte Beobachtung ihre Erklärung, daß die HCl-Ausbeute bei der Photosynthese aus H_2 und Cl_2 durch beigemischten Sauerstoff stark reduziert wird, welche also nicht mit einem noch ungeklärten Abbruch der Kettenreaktion durch O_2, sondern mit einer Zerstörung des reaktionsfähigen Zustandes des Chlormoleküls infolge Energieabgabe beim Zusammenstoß mit dem elektronegativen Sauerstoff zu deuten wäre. Die Schwierigkeit dieser Deutung liegt darin, daß schon sehr geringe Sauerstoffkonzentrationen die Reaktion abbrechen.

Beispiel: Photochemische Desozonisierung. Beachtenswert sind in dieser Hinsicht die Resultate Warburgs, daß die photolytische Spaltung des Ozons bei Zumischung von stark elektronegativem Sauerstoff langsamer vor sich geht als bei Verdünnung mit dem mehr elektropositiven Stickstoff, während das Edelgas Helium die Photolyse fast gar nicht beeinträchtigt. Auch die Abnahme der photochemischen Ausbeute bei der Ozonisierung mit wachsendem Druck ist durch die bei vermehrter Anzahl der Zusammenstöße der beanspruchten Moleküle während ihrer Lebenszeit von 10^{-8} sec mit den elektronegativen O_2-Molekülen steigende Energieentziehung erklärbar, so daß die ihnen verbleibende Energie zur Photolyse nicht mehr ausreicht. Weitere quantitative Versuche — außer den genannten von Warburg — über den Einfluß zugemischter Gase verschiedener Elektronenaffinität fehlen.

Sekundärer Einfluß von Druck und Wellenlänge. Bemerkenswert ist, daß also bei Annahme von Energieverlusten durch Zusammenstöße auch ein Einfluß des Druckes oder Partialdruckes der absorbierenden und reagierenden

Digitized by Google

Moleküle auf die Ausbeute zu erwarten ist, den Warburg bei den photochemischen Sauerstoffreaktionen findet, der in Einsteins Gesetz aber nicht enthalten ist, weiterhin wird ein dem Einsteinschen Gesetz entgegenlaufender Einfluß der Wellenlänge eintreten, indem eben durch die unelastischen Zusammenstöße bei kleinem absorbierten Quantum, also langwelliger Absorption, der Energieinhalt des Moleküls schneller auf eine zur Reaktion nicht mehr ausreichende Größe reduziert ist.

Möglichkeit der thermischen Dissoziation. Zur Aufklärung dieser Fragen fehlen noch viele Unterlagen; es darf nicht als ausgeschlossen gelten, daß ein Molekül zwar nur ein Quantum $h\nu$ absorbieren, dagegen diese Energie als thermisch-kinetische Energie in beliebig kleineren Portionen abgeben kann, ohne daß solche Energiestufen optisch bemerkbar sein müssen und daß schließlich auch eine thermische Dissoziation als Folge solcher Zusammenstöße zwischen photochemisch beanspruchten Molekülen möglich ist.

Druck und Wellenlängenabhängigkeit bei der Ozonisierung. Die Proportionalität der spezifischen photochemischen Ausbeute mit der Wellenlänge wird dann nur bis zu einer gewissen Wellenlänge gehen. Nach Überschreitung dieser Grenze muß die Ausbeute entgegen dem Gesetz fallen, und diese Grenze muß abhängig sein vom Gasdruck und der Elektronenaffinität der anwesenden Moleküle. Die photochemische Ozonisierung zeigt nun eine solche Abweichung vom Einsteinschen Äquivalentgesetz, indem die Ausbeute φ mit wachsender Wellenlänge abnimmt; dabei liegt die längste Wellenlänge 0,253 $\mu\mu$ schon sehr nahe an der Grenze der Absorptionsbande des Sauerstoffs.

λ	φ beob.	φ ber.
0,207	1,34	1,47
0,253	0,98	1,78

Noch deutlicher wird die Abweichung bei Betrachtung der unter verschiedenen Drucken ausgeführten Versuche:

P kg/cm^2	$\varphi_{\lambda 0,207}$	$\varphi_{\lambda 0,253}$
125	1,34	0,98
300	1,13	0,52
	theor. 1,47	theor. 1,78

Nimmt man an, daß die mit wachsendem Druck steigende Anzahl der Zusammenstöße dem O_2-Molekül während der Energieaufnahme schon

Digitized by Google

Energie entziehen, so geht man von der reinen Quantenvorstellung der Absorption ab und gerät in Schwierigkeiten mit dem Bohrschen Atommodell. Die Annahme würde zu der Erklärung führen, warum eine größere Energieaufnahme als $1\,h\nu$ zur Spaltung eines Sauerstoffmoleküls erforderlich ist. Hält man sich aber an die neue Auffassung, so kommt man mit der plausiblen Annahme durch, daß das Molekül $(O_2)_b$ außer reaktionsfähigen Zusammenstößen auch solche ohne Reaktion erleiden kann, wobei durch Energieabgabe seine Reaktionsfähigkeit verloren gehen würde.

Dieser letzten Auffassung wird der Vorzug gegeben werden müssen, weil sie die unvergleichliche stärkere Abnahme der Ausbeute mit dem O_2-Druck für die längere Welle (das kleinere Quantum) erklärt, welche bei der Elektronegativität des Sauerstoffs auch besonders hervortretend zu erwarten ist, während das elektropositive Helium wenig beeinflußt. Auch die geringe Abweichung des φ-Wertes für 0,209 von dem theoretischen sei hiermit gedeutet.

Photochemische Flüssigkeitsreaktionen. Schließlich ist zu erwarten, daß die Einflüsse, welche die Fluoreszenz von Molekülen, die auf der Erregung ähnlicher Bohrscher Zustände beruht, zerstören, auch die Photoreaktion ungünstig beeinflussen; erstere verschwindet bekanntlich in solvatisierenden Lösungsmitteln, so daß also eingelagerte fremde Moleküle einen ähnlichen Einfluß haben wie stoßende Moleküle; dieses ist hiernach bei der Diskussion der Warburgschen photochemischen Flüssigkeitsreaktionen zur Erklärung der hier gefundenen Abweichungen vom Gesetz heranzuziehen.

Jedoch sind die hierzu vorliegenden interessanten Ergebnisse Warburgs zu kompliziert, als daß sie sich zur näheren Diskussion nach den hier in der ersten Entwickelung befindlichen Gesichtspunkten eignen, geschweige denn einen Ausschlag in der Frage nach Gültigkeit der photochemischen Quantengesetze geben können.

„Photochemische Extinktion" beim Bohrschen Zustand. Von erhöhtem Interesse wäre die Entscheidung der Frage der photochemischen Extinktion; denn eine erhöhte Absorption des Moleküls im Bohrschen Zustande wäre schließlich denkbar, da das Molekül in einem gewissen Bohrschen Zustande andere Frequenzen, für welche das nicht angeregte Gas durchsichtig war, absorbieren kann. Hierdurch kann bei nicht homogener Strahlung eine „photochemische Extinktion" entsprechend dem Bunsenschen Ergebnis vorgetäuscht werden, welche auch Abweichungen vom Einsteinschen Gesetz ergeben würde. Eine experimentelle Prüfung dieses Punktes wäre von Bedeutung. Über die prinzipielle Möglichkeit s. Füchtbauers Versuche, S. 36 ff.

Digitized by Google

5. Zusammenfassung.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die quantitativen Versuche Warburgs eine Bestätigung des Einsteinschen photochemischen Äquivalenzgesetzes ergeben haben, wenn einfache und bekannte physikalische und chemische Verhältnisse vorliegen. Das Molekül, welches sich an der Absorption beteiligt, „photochemisch beansprucht" wird, absorbiert ein Quantum $h\nu$, wo ν die Frequenz der Strahlung ist, und jedes solches Molekül reagiert chemisch, weil es durch Aufnahme der Strahlungsenergie in einen reaktionsfähigeren Zustand gebracht ist, wenn dieser nicht vor der Möglichkeit zur Reaktion zerstört ist. Die photochemische Beanspruchung beruht auf einem Vorgang, welcher nach Bohrs Theorie darin besteht, daß ein Elektron auf eine höherquantige Bahn gehoben wird. Hierin ist der Zusammenhang zwischen „optischer" Absorption und „photochemischer" Absorption begründet. Daß gewisse Bohrsche Zustände des Moleküls die chemisch reaktionsfähigen sind, ist zwar noch unbewiesen, doch stimmen fast alle Beobachtungen so weit mit dieser Theorie überein, daß sie zur Zeit der unbefriedigenden Lichtdissoziationstheorie entschieden vorgezogen werden darf.

Der Einfluß der Wellenlänge kommt darin zur Geltung, daß das Quantum so groß sein muß, daß es das Molekül in den chemisch reaktionsfähigen „Bohrschen Zustand" überführen kann, dessen Energie mindestens gleich der Wärmetönung der darauffolgenden chemischen Reaktion ist. Primär bestimmt die Wellenlänge nur die Größe des Quantums, also bei gleicher absorbierter Energie die Anzahl der photochemischen Elementarprozesse.

Zu dem parallelen Verhalten von chemischer Atomeigenschaft und Spektralemission der Atome kommt also neu ein Zusammenhang zwischen optischem Verhalten und chemischer Reaktionsfähigkeit von Molekülen hinzu, welcher in zweifacher Weise von der Quantentheorie geregelt wird: der quantenhaften Absorption der Strahlungsenergie und den Quantenzuständen des Bohrschen Modells.

Literaturverzeichnis.

(1) Bevan, P. V. Kondensationskerne in belichtetem Chlor. Proc. Roy. Soc. **72**, 5, 1903. Sowohl in Cl_2 wie in HCl bilden sich bei Gegenwart von Wasser Kerne bei Belichtung.

(2) Le Blanc, M. u. Volmer, M. Tritt bei Belichtung von Chlorknallgas Ionisierung ein? ZS. f. Elektrochem. **20**, 494, 1914.

(3) Bodenstein, M. Das Abklingen der in Luft entstandenen Aktivität des Chlors. ZS. f. Elektrochem. **22**, 202, 1916. In reinem Chlor weder Kerne noch Photoeffekt unter Bestrahlung.

Digitized by Google

(4) Bodenstein, M. Diskussion zu Vortrag Nernst: Zur Anwendung des Einsteinschen photochemischen Gesetzes. ZS. f. Elektrochem. **24**, 384, 1918. Störung der HCl-Reaktion durch geringste Mengen Sauerstoff.

(5) Bunsen u. Roscoe. Zu: Photochemische Extinktion. Pogg. Ann. **101**, 254, 1857.

(6) Einstein, A. Ann. d. Phys. (4) **17**, 132.

(7) —— Thermodynamische Begründung des photochemischen Äquivalentgesetzes. Ann. d. Phys. (4) **37**, 832, 1912.

(8) —— Nachtrag hierzu. Ann d. Phys. (4) **38**, 881, 1912.

(9) Gerlach, W. Die Gesamtstrahlung der Hefnerlampe, absolut gemessen. Phys. ZS. **14**, 577, 1913; **21**, 299, 1920.

(10) —— Zur photochemischen HCl-Reaktion. Diskussion Nauheim, s. Phys. ZS. **21**, 1920.

(11) Kümmell. Aktivierung von Chlorgas durch Belichtung. ZS. f. Elektrochem. **17**, 409, 1911. Leitfähigkeit feuchten Chlors ist schon im Dunkeln größer als von trockenem Gas; wesentliches Ansteigen bei Belichtungen. Trockenes Chlor isoliert vollkommen.

(12) Lundlam. Wirkung des Lichtes auf Chlor. Phil. Mag. **23**, 757, 1912. In reinem Chlor keine Ionisation durch Bestrahlung.

(13) Nernst, W. Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. Verlag Knapp, Halle a. d. S., 1918.

(14) —— Zur Anwendung des Einsteinschen photochemischen Äquivalenzgesetzes. ZS. f. Elektrochem. **24**, 335, 1918. Methode und Resultate der Arbeit, s. L. Pusch (17).

(15) —— Zur Anwendung des Einsteinschen photochemischen Aquivalenzgesetzes. Vortrag. Naturforscherversammlung, Nauheim, Sept. 1920. Photolyse des Chlors. Phys. ZS. **21**, 1920.

(16) Plotnikow. Über die photochemische Valenz und die Lichtempfindlichkeit der Körper. Berlin-Leipzig 1920. Vereinigung wissenschaftl. Verl.

(17) Pusch, L. Zur Anwendung des Einsteinschen photochemischen Äquivalentgesetzes. ZS. f. Elektrochem. **24**, 336, 1918. Vgl. Nernst (12). Photolyse des Broms.

(18) Radel, E. Einwirkung des Lichtes auf feuchtes Chlorgas. ZS. f. phys. Chem. **95**, 378, 1915. Ultramikroskopische Untersuchung der durch Belichtung entstehenden Kerne.

(19) Stark, J. Zur Energetik und Chemie der Bandenspektren. Phys. ZS. **9**, 85, 1908.

(20) —— Weitere Bemerkungen über die thermische und chemische Absorption im Bandenspektrum. Phys. ZS. **9**, 889, 1908.

(21) Stern, O. u. Volmer, M. Über die Abklingungszeit der Fluoreszenz. Phys. ZS. **20**, 183, 1919. Bestimmung der Lebensdauer des „Bohrschen Zustandes" zu $\sim 10^{-8}$ sec.

(22) —— Bemerkungen zum photochemischen Äquivalentgesetz vom Standpunkt der Bohr-Einsteinschen Auffassung der Lichtabsorption. ZS. f. wissenschaftl. Photogr. **19**, 275, 1920.

(23) Volmer, M. Siehe Le Blanc u. Volmer (2), Anmerkung 1. Belichtetes Chlor verliert seine Aktivität schneller als $^1/_{1000}$ sec nach Schluß der Belichtung.

(24) Warburg, E. Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen. I. Berl. Ber. 1911, S. 746. Enthält die allgemeinen experimentellen Hilfsmittel, wie Funkenerzeugung, Bolometer usw.

Digitized by Google

(25) Warburg, E. Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen. II. Berl. Ber. 1912, S. 216.
(26) —— Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen. III. Die photochemische Ozonisierung. Berl. Ber. 1913, S. 644.
(27) —— Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen. IV. Der Einfluß der Wellenlänge und des Drucks auf die Ozonisierung. Berl. Ber. 1914, S. 872.
(28) —— Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen. V. Absorption ultravioletter Strahlung durch Sauerstoff. Berl. Ber. 1915, S. 230.
(29) —— Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen. VI. Photolyse des Bromwasserstoffs. Berl. Ber. 1916, S. 314.
(30) —— Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen. VII. Photolyse des Jodwasserstoffs. Berl. Ber. 1918, S. 300.
(31) —— Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen. VIII. Die Photolyse wässeriger Lösungen und das photochemische Äquivalentgesetz. Berl. Ber. 1918, S. 1228.
(32) —— Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen. IX. Photochemische Umwandlung isomerer Körper ineinander. Berl. Ber. 1919, S. 960.
(33) —— Quantentheoretische Grundlagen der Photochemie. ZS. f. Elektrochem. **26**, 54, 1920. Zusammenfassung der Warburgschen Arbeiten.
(34) Weigert, F. Über chemische Lichtwirkungen. ZS. f. Elektrochem. **14**, 596, 1908. Katalytische Wirksamkeit des belichteten Chlors. Photochemische Extinktion.

VIII.

Zusammenstellung von Atom- und Energiekonstanten.

Literaturverzeichnis auf S. 139.

Eingangs war bemerkt worden, daß die Prüfung der Quantentheorie auf eine Bestimmung der Konstanten h des Planckschen Wirkungsquantums hinausläuft. Im Kapitel IV war die vollkommenste Präzisionsbestimmung dieser Konstanten durch E. Wagner aus dem Zusammenhang zwischen maximaler Frequenz im Bremsspektrum und erregender Elektronenenergie behandelt worden, welche zum Wert $h = (6{,}53 \pm 0{,}01) \times 10^{-27}$ erg sec führt. Diese Konstante ist die sicherste der Atomkonstanten, aber sie ist abhängig von dem Wert des elektrischen Elementarquantums ε; dieses war nach Millikans letzten Messungen mit $\varepsilon = 4{,}774 \times 10^{-10}$ stat. Einh. eingesetzt. Auch die Berechnung von h aus Strahlungsmessungen ist abhängig von ε; auch sind die Strahlungskonstanten nicht so genau bekannt, daß sie eine sicherere Bestimmung von h gewährleisten. Die Messungen Warburgs über die

Digitized by Google

Größe der Konstanten c_2 im Energieverteilungsgesetz der schwarzen Strahlung ergeben mit $c_2 = 1{,}430\, h = 6{,}54$; die Stefan-Boltzmannsche Konstante $\sigma = 5{,}76 \times 10^{-12}$ watt cm^{-2} grad^{-4} (Mittel aus Coblentz' und Gerlachs Messungen) führt zu $h = 6{,}53 \times 10^{-27}$, mit $\sigma = 5{,}80 \times 10^{-12}$ (Gerlachs Wert) $h = 6{,}52 \times 10^{-27}$. Ein Fehler in σ geht in den h-Wert allerdings nur mit $^1/_3$ ein gemäß $h = \sqrt[3]{\frac{12\,\pi\,\alpha\,k^4}{c^2\,\sigma}}$; die Bestimmungen der Geschwindigkeit der lichtelektrischen Elektronen als Funktion der Frequenz des erregenden Lichtes führen zu $h = 6{,}43 - 6{,}58 \times 10^{-27}$, im Mittel $6{,}51 \times 10^{-27}$. Sie sind, ebenso wie die Bestimmungen aus Anregungs- und Ionisationspotentialen (h im Mittel $6{,}56 \times 10^{-27}$), keine Präzisionsmessungen, aber von Bedeutung, da sie eben doch mit einer Genauigkeit von wenig mehr als 1 Proz. zu dem anderweitig bestimmten Wert führen. Auch sind die letztgenannten Methoden von ε abhängig, die h-Werte proportional ε.

Im folgenden werden noch eine Anzahl von wichtigen physikalischen Konstanten und Zusammenhängen zwischen ihnen gegeben, wenn auch weder ihre Bestimmung noch ihre Deutung in der Darstellung behandelt wurde; sie werden aber in dieser Zusammenstellung manchem nützlich erscheinen.

Die Ionisationsspannung des Wasserstoffatoms war S. 22 direkt zu 13,5 Volt gemessen worden. Theoretisch ist sie berechenbar aus

$$V_J = R_H \,.\, h \,.\, c.$$

Rydbergkonstante für Wasserstoff (nach Paschen):

$$R_H = 109\,677{,}69 \pm 0{,}06,$$

Lichtgeschwindigkeit: $c = 2{,}998 \times 10^{10}$ cm sec^{-1}.

$V_J = 2{,}15 \times 10^{-11}$ erg $\equiv$ 13,53 Volt $\equiv$ 312000 gcal pro Mol.

F, die Faradaysche Konstante der Elektrolyse (die Ladung eines Grammäquivalents): $F = 9650$ Coulombs $= 2{,}895 \times 10^{14}$ CGS.

m_H, die Masse des Wasserstoffatoms, aus $m_H = \frac{\varepsilon}{F}$ ($\varepsilon = 4{,}774 \times 10^{-10}$)

$$m_H = 1{,}649 \times 10^{-24}\ \text{g}.$$

R_0, die absolute Gaskonstante $= 8{,}315 \times 10^7$ erg grad^{-1} cm^{-3}.

k, die Plancksche Entropiekonstante, aus

$$k = \frac{R_0}{F} \cdot \varepsilon = 1{,}371 \times 10^{-16}\ \text{erg grad}^{-1}.$$

μ, die Masse des Elektrons, aus $\frac{m_H}{\mu} = 1832{,}8 : \mu = 8{,}996 \times 10^{-28}$ g.

L, die Loschmidtsche Zahl (Anzahl der Moleküle im Mol):

$$L = \frac{1}{m_H} = \frac{F}{\varepsilon} = \frac{R_0}{k} = 6{,}06 \times 10^{23}\ \text{cm}^{-3};$$

Digitized by Google

oder im Kubikzentimeter:

$$\frac{6{,}06 \times 10^{23}}{22400} = 2{,}705 \times 10^{19} \frac{1}{\text{cm}^3}.$$

$\frac{\varepsilon}{\mu}$, die spezifische Ladung des Elektrons:

im statischen CGS . . . . . 5,307 × 10^{17},
im elektromagnetischen CGS . . 1,769 × 10^{7}.

Schließlich folgt indirekt die Strahlungskonstante σ zu

$$\sigma = \left(\frac{\pi k}{\varepsilon}\right)^4 \frac{\frac{\varepsilon}{\mu} \cdot R_\infty}{15\,\pi\,\varepsilon} = \left(\frac{\pi R_0^4}{F^4}\right) \frac{\frac{\varepsilon}{\mu} R_\infty}{15\,\pi\,\varepsilon} = 5{,}74 \times 10^{-12}\,\text{watt cm}^{-2}\,\text{grad}^{-4}$$
$$= 5{,}74 \times 10^{-5}\,\text{erg cm}^{-2}\,\text{sec}^{-1}\,\text{grad}^{-4}.$$

Die Strahlungskonstante $c_2 = \frac{ch}{k} = 1{,}430$ grad cm.

Die Wiensche Konstante im Verschiebungsgesetz

$$b = \frac{ch}{k \,.\, 4{,}9651} = 0{,}2885 \text{ cm grad}$$

(während die sichersten direkten Messungen Paschens 0,289 ergaben).

Die universelle Rydbergkonstante R_∞ folgt aus Paschens Messungen und Sommerfelds Theorie aus

$$R_H = 109677{,}691 \pm 0{,}06 \quad \text{und} \quad R_{He} = 109722{,}144 \pm 0{,}04$$

gemäß

$$R_{\substack{H \\ He}} = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{\mu}{m_{H,\,He}}} \quad R_\infty = 109737{,}11 \pm 0{,}06,$$

also mit einer Genauigkeit von weniger als 1 auf 1 Million, wobei die Atomgewichte des Wasserstoffs A_H zu 1,0077 ± 0,00013 und A_{He} zu 4,002 ± 0,0017 gesetzt sind. Aus $A_{He} = 3{,}99$ folgt $R_\infty = 109737{,}18$.

Konstante der Feinstruktur (Sommerfeld)

$$\alpha = \frac{\text{Geschwindigkeit im ersten Bohrschen Kreis}}{\text{Lichtgeschwindigkeit}} = \frac{V_1}{c} = \frac{2\,\pi\,\varepsilon^2}{ch}$$
$$= 7{,}29 \times 10^{-2},$$

$$\alpha^2 = 2^4 \times \frac{\Delta \nu_H}{R} = \left(\frac{\text{Schwingungsdifferenz des Wasserstoffdubletts}}{\text{Rydbergzahl}}\right).$$

Radius des normalen Wasserstoffatoms (erster Bohrscher Kreis)

$$a = \frac{h^2}{4\,\pi^2\,\mu_0\,\varepsilon^2} = 0{,}532 \times 10^{-8}\,\text{cm},$$

allgemein Radius bei Kernladung E

$$a_n = \frac{n^2 h^2}{4\,\pi^2\,\mu_0\,\varepsilon\,E}.$$

Digitized by Google

Konstante des normalen Zeemaneffektes $\frac{1}{4\pi}\frac{\varepsilon}{\mu}\cdot\mathfrak{H}_{\text{Gauß}}$.

Konstante des Madelungschen Gitterpotentials

für NaCl = Typ $a = 13{,}94\,e^2$, für CaF_2 = Typ $a = 46{,}93\,e^2$.

Ionisierungsarbeit für einwertige Ionen pro Mol

$$J_1 = N.hc.\nu \quad (\nu = \text{Wellenzahl pro Zentimeter})$$
$$= 1{,}188 \times 10^8 \nu\,.\,\text{erg} = 2{,}83 \times \nu\,\text{gcal}.$$

Ionisierungsarbeit für zweiwertige Ionen pro Mol

$$J_2 = Nhc\,(\nu_{1,5\,S} + \nu_{1,5\,\mathfrak{S}}),$$

1,5 S Grenze des Bogenspektrums, 1,5 $\mathfrak{S}$ Grenze des Funkenspektrums.

	Lithium	Natrium	Kalium	Rubidium	Cäsium	Kupfer	Silber	Thallium
1,5 S	43 434	41 445	35 006	33 685	31 407	62 306	61 093	(7,3 Volt)
J_1 erg $\times 10^{12}$	$5{,}27_2$	$5{,}02_5$	4.24_4	$4{,}08_4$	$3{,}80_8$	$7{,}55_4$	$7{,}40_7$	7,0

	Zink	Cadmium	Quecksilber	Magnesium	Calcium	Strontium	Barium	Radium
1,5 S	75 760	72 540	84 180	61 660	49 300	45 900	?	?
1,5 $\mathfrak{S}$ . . .	159 000	151 000	?	121 270	95 700	88 830	80 650	80 000

Literaturverzeichnis.

Gerlach, W. Kritische Untersuchungen über die Konstante des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes. Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **15**, 137, 1918.

——— Über die Größe der Stefan-Boltzmannschen Strahlungskonstanten. ZS. f. Phys. **2**.

Flamm, L. Phys. ZS. **18**, 515, 1917.

Henning, H. Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **16**, 1, 1919.

Sommerfeld, A. Atombau und Spektrallinien.

Paschen, F. Bohrs Heliumlinien. Ann. d. Phys. **50**, 901, 1916.

Digitized by Google

Register.

Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die Literaturnachweise.

Åkeson, N. (45).

Back, E., h-Bestimmung aus Röntgenstrahlen 66 (80).
Bär, R., Elementarquantum 3.
Barkla, C. G., Serienerregung 85; Ionisierungsspannung 91 (79, 92).
Barnes s. Rutherford 66 (82).
Barton, V. P. (81).
Bayley, D. s. Horton 35 (49).
Bazzoni, Ch. B. s. Richardson 18 (45, 51).
Becker, A. (44, 45).
Behnken, H., h-Bestimmung aus Röntgenstrahlen 66, 69 (79).
Benade, J. M. (45, 46).
Bevan, P. V. (134).
v. d. Bijl, H. J. (45).
Bishop, F. M. (45).
Blake, F. C., h-Bestimmung aus Röntgenstrahlen 66 (79, 80, 92).
Le Blanc, M., Ionisation bei photochemischen Reaktionen 112, 117 (134).
Bodenstein, M. (134, 135).
Bohr, Niels, Atommodell u. Frequenzbedingung 4, 5, 8, 16, 18, 35, 85 (7, 45).
Born, M. (7).
Bragg, W. H., Röntgenspektrometer 55, 56 (80).
Bragg, W. L. s. Bragg, W. H., Drehkristalltheorie 59 (80).
Brainin, C. S. (80).
de Broglie, M., Kontinuierl. Röntgenspektrum 56, 62; Drehkristall 59; L-Absorptionskante 89 (80, 92).
Bunsen, R., Photochemie 110 (135).

Child, C. D. (45).
Clark, H. (83).
Compton, K. T., Strahlungserregung und Ionisation durch mehrfachen Stoß, theoretisch 31 (45, 46).
Cunningham, Stokes' Gesetz 3.

Dadourian, H. M., Sekundäre Röntgenelektronen 54 (80).
Darwin, C. s. Moseley 56, 62, 63 (82).
Dauvillier, A. (81, 93).
Davies, Anna Catherina (48).
Davis, B., Methode zur Messung von Anregungsspannungen 15, 16, 17, 26; Strahlung und Ionisation in H_2 22 (46, 80).
Dearle, R. C., Ultrarote Absorption in Hg-Dampf 38 (46, 49).
Debye, P. 85; H_2-Molekül 40; Optische Absorptionskanten 89 (92).
Dember, H. (80),
Dempster, A. J. (46).
Dessauer, F., Hohe Spannungen 61; h-Bestimmung aus Röntgenstrahlen 66 (80).
Dixon, A. (49).
Dorn, E., Sekundäre Röntgenelektronen 54.
Duane, W., Kurzwellige Röntgenspektrumgrenze 63; Verschiebungsgesetz 64, 65, 71; h-Wert 66, 75 (79, 80, 81, 92, 93).
Dunoyer, L. s. Wood 41 (46, 52).

Edwards (49).
Ehrenhaft, E., Elementarquantum 3 (7).
Einsporn, E. s. Franck 26, 33 (46).

Digitized by Google

Einstein, A. 54; Nadelstrahlung 7, 108; $h\nu$-Gesetz 55 (Röntgenstrahlen), 102 (Photoeffekt), 113 ff. (Photochemie), Kontaktpotential 103 (135).
Elster, J., Lichtelektrisches Gesetz 96 (108).

Farwell, H. W. (46).
Fazel, C. S. (46).
Foote, P. D. (47, 50, 52).
Found, Ch. G. (47).
Franck, J., Anregungspotential (allg.) 4, 20; Energieverluste von Elektronen 13, 20; Elastische Stöße von Elektronen 11, 26; Helium 14, 20, 26, 33; Metastabiles Helium 36; Quecksilber 14, 16, 18, 26, 33; Wasserstoff 20, 40; Dissoziation des Wasserstoffs 21, 126; Doppeltionisiertes H_2 39; Heliummodell 35 (44, 46, 47).
Friedrich s. Laue 54; Azimuteinfluß auf Härte der Röntgenstrahlen 71 (81).
Füchtbauer, Chr., Anregung des Hg-Spektrums durch Einstrahlung 37, 133 (47).

Gehrcke, E. (47, 108).
Geitel, H. s. Elster 96 (108).
Gerlach, W., $h\nu$ bei Photoeffekt 100, 108; Hefnerlampe 135; h aus Strahlungsmessungen 137 (47, 135, 138).
Gilbreath, J. A. (47).
Gossling, B. G. (51).
Goucher, F. S. s. Davis 15, 16, 17, 26 (46, 48).
Grotrian, W., Seriendarstellung 41.
Guthrie (52).

Haber, H. (108).
Hallwachs, W. (108).
Hardtke, O. (48).
Hartmann, J., H_2-Absorption in Sternspektren 91.
Hebb, T. C., Niedervoltige Bogenentladung 31, 36 (48).
Henderson, J. P. (49).
Hennings, A. E., h-Bestimmung aus lichtelektr. Effekt 97, 103; Austrittsgeschwindigkeiten 99; Kontaktpotential 104 (108, 109).
Hertz, G. s. Franck 11, 13, 14, 20, 26; Energieverluste elastischer und nichtelastischer Elektronenstöße 26 (44, 46, 47, 48).
Holm, R. (48).
Holst, G. (48).
Holtsmark, J., Kontinuierl. Absorption an der Grenze des Natriumspektrums 91 (93).
Horton, F., Heliumionisation 35 (48, 49).
Hughes, A. L. (49).
Hull, A. W., Ionisierungskammer 61; h-Bestimmung aus Röntgenstrahlen 69 (81).
Hunt 63; s. Duane 64 (80).

Ineton, H. J. C. (50).

Janicki, L. (108).

Kadesch, W. H. s. Hennings 97, 103, 104 (109).
Kang-Fu-Hu, Elektronenemission durch Röntgenstrahlen 54 (81/92).
Karrer, S. (49).
Keys, D. A. (50).
Kimura, M. (52).
Knipping, P. s. Franck 20, 26, 36; s. Laue 54 (47, 81).
Koch, P. P., Photometrierung v. Röntgenstrahlbeugungsphotogrammen 55 (81).
Koopmans, A. N. (48).
Kossel, W., Molekültheorie 35; Emissions- u. Absorptionsmodell 85; Linienabsorption b. Röntgenstrahlen 89 (93).
Krüger, F., Kontaktpotential bei Photoeffekt 104 (109).
Krüger, Thea s. Franck 20, 40 (47).
Kümmell, H. (135).
Kunz, J. (49, 52).

Laird, E. (81).
Landé, A., Heliummodell 33, 39.
Lang, R. J. (50).
Langmuir, J., Dissoziationsenergie des Wasserstoffs 22.
Laue, Fr. 55, 62, 63 (81).
Ledoux-Lebard, R., h-Bestimmung bei verschiedener Erzeugung der Röntgenstrahlen 69 (81, 93).

Digitized by Google

Lenard, Ph., Dynamiden 4; Lichterregung 5; Ionisierungsenergie 10, 20; Kathodenstrahlen 68; Ionisation durch Licht 89; Lichtelektrisches Grundgesetz 95; Ionisation bei Ozonisierung 112 (7, 44, 49, 81, 93, 109).
Lennan, Mc, Anregung von Spektralserien Zn Cd 19; Flammenspektra 25 (44, 49, 50).
Lilienfeld, J. E., Hohe Spannungen 61; Grenze des Röntgenspektrums 68; Brennfleckstrahlung 77 (81, 82).
Lundlam (135).
Lyman, T., Auffinden der Heliumlinie (0,5 *S*, 2 *P*) 585 Å.-E. 44 (50).

Mayer, Fr. (50).
Meggers, W. T. (47).
Meyer, E., Elementarquantum 3.
Miller, C. D. (82).
Millikan, R. A., Elementarquantum 3, 4, 25; Niedervoltige Bogen 36; *h*-Bestimmung aus Photoeffekt 97–103 ff.; Kontaktpotential 104 (7, 50, 109).
Mohler, F. L., Dissoziation und Ionisation von Wasserstoff 21; Natriumresonanz 41 (47, 50, 52).
Moseley, J. H., Kontinuierliches Röntgenspektrum 52, 62; Kurzwellige Grenze 63 (82).
Müller, A., *h*-Bestimmung aus Röntgenstrahlen 66, 77 (82).

Nernst, W., Photochemie 119; Wärmetheorie 123; HCl-Reaktion 124, 125; Photolyse von Chlor 125, 126, 129 (135).
Nesturch, K. F. (50).
Newman (50).

Okano, S. (52).
Olmstead (46).

Paschen, F., Quecksilberserienspektrum 27; Helium und Parhelium 33; Heliumresonanzstrahlung 36, 43, 44; Rydbergkonstante 138 (47, 51, 138).
Patterson s. Duane 88 (92).
Pawlow (50).
Perrin, J., Photochemie 110.
Piwnikiewicz, H. (51).
Planck, M., Quantentheorie 1, 4.
Plotnikow, Photochemie 110 (135).
Pohl, R., Photoeffekt 96; Lichtelektrische Ausbeute 105, 106 (82, 108).
Pringsheim s. Pohl 96, 105, 106 (108, 109).
Pusch, L., Photochemische Methode 119; Bromphotolyse 124 (135).

Radel, E., Kernbildung in feuchtem Chlor 111 (135).
Ramsauer, C., Lichtelektrische Elektronenemission 97 ff., 107 (109).
Rau, H., Heliumspektrumanregung 32 (50).
Regener, F., Elementarquantum 3.
Reiche, F., Heliummodell 35 (47).
Rentschler, H. C. (48, 51).
Rice, M. s. Hull 61 (81).
Richardson, O. W., Grenzen von Emissionsspektren 18; s. Rutherford 66 (51, 82).
Röntgen, W. C. 53.
Rognley, O. (47).
Roscoe, Photochemie 110 (135).
Runge, C., Helium und Parhelium 33.
Rutherford, E., Atommodell 4; *h*-Bestimmung aus Röntgenstrahlen 66, 67 (82).

Sabine, P. E., Lichtelektrische *h*-Bestimmung 97, 103 (109).
Sanford, F. (51).
Schweidler, E. v. (108).
Seeliger, R. (47).
Shimizu, T. s. Duane 88 (80, 81, 92, 93).
Siegbahn, M., Kupfer $K\alpha$ als Röntgenwellennormale 73 (79, 92, 93).
Smyth, H. D., Ionisation von Stickstoff 22 (51).
Sommerfeld, A. 16, 39, 85; Darstellung des Emissionsmodells 28; Auswahlprinzip 35 (7, 82, 92, 93).
Stark, J., Lichtanregung 5; Ionisierungsenergie 10, 20; H_3^+ 21, 22; Absorptionsspektrum von Hg 28; Serien im elektrischen Feld 29; Quantenhypothese und Valenzelektronen 54; Azimutabhängigkeit der Röntgenstrahlen 71; Photochemische Gesetze 118 (44, 51, 82, 135).
Stead, G. (51).
Stenström, W. s. Duane 88; Linienabsorption an *K*-Grenze 89 (93).

Digitized by Google

Stern, O., Theorie der Photochemie 130 ff. (135).
Steubing, W. (51).
Stokes 3.
Strinson, H. F. 50.
Strutt, R. J., Natriumresonanz 41, 42 (51, 52).
Swinne, R. (93).

Tate, J. T. (52).
Thompson, L. (82).
Thomson, A. (50).
Thomson, J. J., Ionisierungsenergie 10; Ionisation in Chlor 127.

Ulrey, C. T., h-Bestimmung an verschiedenen Kathoden 67; Einfluß der K-Emission auf Grenze des Spektrums 70 (82).

Valentiner, S. 1 (7).
Volmer, M., Ionisation bei photochemischen Reaktionen 112, 124; s. Stern 130 ff. (134, 135).

Wagner, E., Kontinuierliches Röntgenspektrum 56, 77, 78; Theorie des Drehkristalls 59, 61; h-Bestimmung aus Röntgenstrahlen 69, 71; Präzisionsmessung von h 71 ff. (79, 82, 92, 93).
Walter, B. (82).
Warburg, E., Photochemie 116, 117; Jodwasserstoff 120; Bromwasserstoff 124; Ozon 129, 132; Theorie 130 ff. (135, 136).
Webster, D. L., h-Bestimmung aus Röntgenstrahlen 66, 67; Isochromaten 75; Isopotentiale 76 (82, 83, 93).
Weeks, P. T. (82).
Weigert, F., Photochemische Extinktion 111 (136).
Wellisch, E. M. (52).
White s. Barkla 89 (92).
Wien, W., Wellenlänge von Röntgenstrahlen und Quantengleichung 54 (83).
Williams, S. H. (52).
Wilson, W., Elektrometer 73 (52).
Wittwer, Lichtmengengesetz 110, 113.
Wood, R. W., Quecksilberresonanz 40; Natriumresonanz 41; Natriumabsorption 91 (46, 52, 93).
Wooten, B. A. (83).

Young, J. F. T. (50).

Zecher, G., Grenze d. Röntgenspektrums 71, 78 (83).

Digitized by Google

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Neuere Veröffentlichungen:

QUANTENTHEORIE

Valentiner, Prof. Dr. S.: Die Grundlagen der Quantentheorie in elementarer Darstellung. **3.** erweiterte Auflage. Mit 8 Abbildungen. VIII, 92 S. 8°. 1920. (Sammlung Vieweg, Heft 15.) M. **5.**—.*

Valentiner, Prof. Dr. S.: Anwendungen der Quantenhypothese in der kinetischen Theorie der festen Körper und der Gase. In elementarer Darstellung. **2.** erweiterte Auflage. Mit 9 Abbildungen im Text und auf 3 Tafeln. VI, 90 S. 8°. 1921. (Sammlung Vieweg, Heft 16.) M. **5.60.***

ATOMBAU

Bohr, Prof. Dr. N.: Abhandlungen über Atombau aus den Jahren 1913 bis 1916. Autorisierte deutsche Übersetzung mit einem Geleitwort von N. Bohr von Dr. Hugo Stintzing. XX, 155 S. gr. 8°. 1921. M. **20.**—.

Sommerfeld, Prof. Dr. Arnold: Atombau und Spektrallinien. 3. Auflage im Druck.

RADIOAKTIVITÄT.

Fajans, Prof. Dr. K.: Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen. **3.** durch einen Anhang ergänzte Auflage. Mit 12 Abbildungen und 11 Tabellen. VIII, 124 S. 8° 1921. (Sammlung Vieweg, Heft 45.) M. **6.50.***

Geiger, H. und **Makower, W.:** Meßmethoden auf dem Gebiete der Radioaktivität. Mit 61 Abbildungen. IX, 156 S. 8°. 1920. (Die Wissenschaft, Bd. 65.) M. **6.**—,* geb. M. **10.**—.*

* **Zu diesen Preisen tritt ein Teuerungszuschlag.**

Digitized by Google

Digitized by Google

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY,
BERKELEY

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW

Books not returned on time are subject to a fine of 50c per volume after the third day overdue, increasing to $1.00 per volume after the sixth day. Books not in demand may be renewed if application is made before expiration of loan period.

AUG 14 1924

AUG 14 1924

SEP 10 1940

13Mar'65LM

REC'D LD

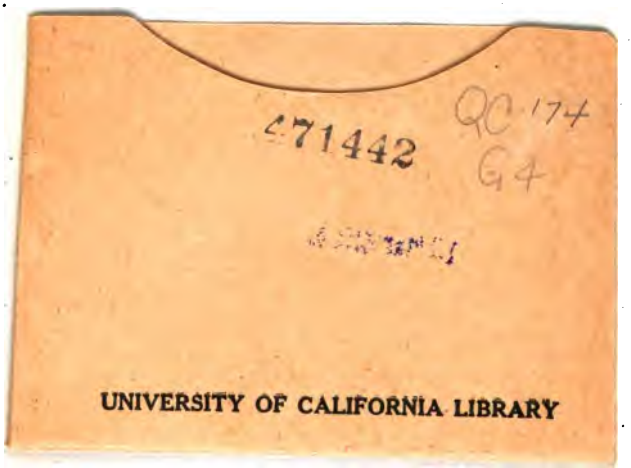
JUN 10 '65-11 AM

5

15m-4,'24

Digitized by Google

YB 09653



Digitized by Google

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY,
BERKELEY

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW

Books not returned on time are subject to a fine of 50c per volume after the third day overdue, increasing to $1.00 per volume after the sixth day. Books not in demand may be renewed if application is made before expiration of loan period.

AUG 14 1924

AUG 14 1924

SEP 10 1940

13Mar'65LM

REC'D LD

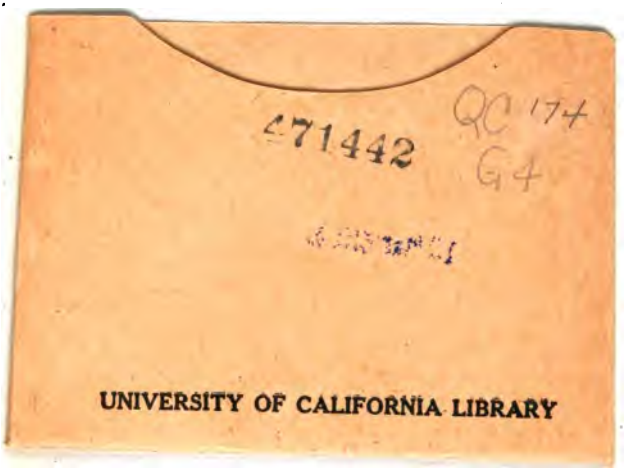
JUN 10 '65-11 AM

5

15m-4,'24

Digitized by Google

YB 09650



Digitized by Google

Digitized by Google